SÉRIE VIII. — TOME V. N° 1. JANVIER 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

OBSERVATIONS NOUVELLES SUR LES ÉMISSIONS X « HORS-DIAGRAMME » DE LA SÉRIE L. APPLICATION A UNE PREMIÈRE DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE, PAR SPECTROGRAPHIE CRISTALLINE, DES ÉTATS D'IONISATION PROFONDE MULTIPLE DES ATOMES LOURDS

Par M[lle] YVETTE CAUCHOIS.

Chef de travaux, chargée de cours à la Faculté des Sciences de Paris.
Maître de Recherches au C. N. R. S.
Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences.

Sommaire. — Après une introduction sur la nature et l'interprétation des émissions X « hors diagramme », on a précisé l'état de nos connaissances sur les satellites, à la suite de travaux effectués, principalement par l'auteur, au Laboratoire de Chimie physique de Paris. On a montré comment les résultats récents sur une nouvelle famille de satellites ont conduit à une tentative d'estimation des énergies d'atomes deux fois ionisés en couches profondes.

Introduction. — Les spectres X comprennent des émissions clairement caractéristiques de l'atome émissif. Leur apparence générale, ou mieux celle de chaque sous-série : K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, ..., se maintient analogue à travers tout le système périodique; l'accroissement du numéro atomique ne se traduit, en première approximation, que par un déplacement d'ensemble de chacune vers les grandes fréquences; une augmentation du nombre des raies révèle la formation successive des couches électroniques, lorsque l'atome devient de plus en plus complexe.

Une très grande partie des fréquences d'émission X trouvent leur interprétation schématique dans les conceptions quantiques, simples et classiques, que voici : l'atome subit une ionisation initiale qui consiste en l'arrachement d'un électron d'une couche profonde (K, L...) par un mécanisme primaire quelconque : choc électronique, dans l'excitation cathodique; « choc » d'un photon, dans l'excitation par fluorescence. Le réarrangement de l'atome peut alors se faire par chute d'un électron d'une couche plus extérieure, avec émission d'un quantum : $h\nu = W_i - W_e$, W_i étant l'énergie de l'atome qui a perdu un électron sur la couche la plus interne, W_e son énergie lorsqu'il lui manque un électron sur une couche plus extérieure. On a $W_i > W_e > 0$.

On sait à quel point cette conception simpliste s'est montrée féconde. Elle explique l'existence du seuil que doit nécessairement franchir, soit l'énergie cinétique de l'électron incident, soit l'énergie du quantum incident, pour qu'une série spectrale soit excitée et comment elle l'est alors dans son ensemble. L'existence du seuil se manifeste directement par les discontinuités d'absorption caractéristiques de l'atome placé sur le trajet d'un flux X incident. Une fréquence d'émission doit pouvoir être exprimée quantitativement comme différence de deux termes spectroscopiques, ou encore, dans un autre langage, comme différence de deux niveaux d'énergie caractéristiques de l'atome émissif. Inversement, la connaissance de fréquences d'émission X et d'une fréquence d'absorption convenablement choisie permet de déterminer, avec la meilleure précision actuellement atteinte, tous les niveaux d'énergie K, L, ..., éventuellement N, O, P et d'établir un diagramme des niveaux de l'atome à l'étude. La plupart des autres fréquences que cet atome est susceptible d'émettre, se placent dans ce diagramme. On les appelle « raies de

diagramme ». A chaque état énergétique de l'atome ayant perdu un électron, on a dû associer quelques nombres, entiers ou semi-entiers : les nombres quantiques, qui prennent leur sens, par exemple, dans l'expression des énergies de l'atome schématique de Bohr-Sommerfeld, où l'on considère l'électron avec son spin. Les nombres quantiques $n = 1, 2, \ldots$; $l = 0, \ldots, n - 1$ et $j = l \pm \frac{1}{2}$, suffisent généralement aux spectroscopistes des rayons X pour la caractérisation d'un état atomique correspondant à la perte, par l'atome, d'un seul électron. Les « règles de sélection » donnent comme les plus probables les émissions de « dipôles », où n doit varier, où l varie de $+1$ ou -1 et où la variation de j, $\Delta j = 0$ ou ± 1. Puis vient le groupe des émissions de « quadripôles », permises en deuxième approximation, pour lesquelles $\Delta l = 0$ et $\Delta j = \pm 2$ deviennent possibles. Lorsque l'on pousse plus loin l'approximation de l'expression électromagnétique ou quantique de l'énergie de l'électron atomique rayonnant, on comprend encore la parution de raies de polarité plus élevée, dites « raies de multipôles ». Mais si l'on admet jusqu'à la possibilité même d'une manifestation, dans les spectres, des passages les plus rigoureusement interdits, c'est-à-dire lorsque l'on a épuisé toutes les différences deux à deux de tous les termes spectroscopiques de l'atome une fois ionisé, on n'a pas encore interprété toutes les fréquences d'émission que l'expérience révèle.

Il existe, en effet, dans les spectres de rayons X, des raies dont les fréquences ne découlent pas des diagrammes d'énergie de l'atome une fois ionisé. Ces raies sont, en conséquence, parfois dénommées « raies hors diagramme ». On connaît des émissions « hors diagramme » dans toutes les séries spectrales X; elles sont, dans leur ensemble, plus faibles que les raies de diagramme (quoi que certaines d'entre elles puissent être relativement plus intenses que certaines raies de diagramme !). Elles se présentent comme compagnes ou « satellites », de raies fortes de dipôles; la fréquence d'un satellite est, le plus souvent, supérieure à celle de la « raie mère ». La parenté entre une raie hors diagramme et une raie de diagramme est généralement admise lorsqu'on peut montrer une variation régulière de leur différence de fréquence ou de la différence des racines carrées de leurs fréquences, avec le numéro atomique Z [1].

Contrairement aux raies normales, les raies satellites manifestent, dans bien des cas, des anomalies dans la variation de leurs intensités relatives avec Z. Souvent aussi, leur apparence est différente de celle des raies de diagramme; elles apparaissent plutôt comme des bandes complexes, dans lesquelles prédominent des composantes, parfois très nettes.

Ces émissions ont éveillé l'intérêt. On a suggéré, pour en interpréter l'origine, des hypothèses qui font toutes appel à l'existence d'atomes émissifs plusieurs fois ionisés et se ramènent essentiellement à postuler l'un des deux mécanismes suivants :

1° Passage d'un électron d'un niveau plus extérieur à un niveau plus profond, dans un atome ayant perdu au préalable non plus un, mais deux électrons au moins, dans ses couches profondes. Cette conception, exprimée tout d'abord par Wentzel, envisagée également par d'autres auteurs dont Druyvesteyn, surtout pour l'interprétation des satellites K, fait apparaître une analogie entre les satellites X et les « raies d'étincelle » des spectres optiques;

2° Émission d'une fréquence correspondant à la somme des fréquences de deux passages simultanés, l'un entre deux niveaux internes, l'autre entre deux niveaux plus extérieurs. Cette hypothèse a été émise par F. K. Richtmyer; le mécanisme correspondant se manifeste dans les spectres optiques, deux électrons participant simultanément à l'émission [2].

Si ν est la fréquence d'une raie mère, ν_s celle du satellite, le premier mécanisme peut s'exprimer par $h\nu_s = W'_i - W'_e$ où $W'_i > W_i$, $W'_e > W_e$, le second par $h\nu_s = h\nu + h\nu_m$ où l'on voit que ν_m représente une fréquence X possible dans le domaine des rayons mous.

Il peut paraître simple de différencier ces deux mécanismes. Il n'en est rien. Cependant l'étude des potentiels excitateurs des raies satellites a apporté, dans les quelques cas étudiés, des données intéressantes, à l'appui de l'une ou l'autre interprétation [2].

Il est vraisemblable qu'il existe plusieurs types de satellites qui procèdent respectivement de différents processus d'émission, plus ou moins probables, mais qui postulent tous, semble-t-il, l'existence d'atomes émissifs plusieurs fois ionisés. On admet actuellement que, pour certaines « familles » de satellites, la contribution d'atomes plusieurs fois ionisés *en couches profondes* est la plus importante. Or, l'intensité relative de ces satellites est trop grande pour que l'ionisation multiple initiale puisse être attribuée, soit à deux arrachements d'électrons simultanés, soit à un deuxième arrachement sur un atome déjà une première fois ionisé; ce qu'a pu confirmer, parfois, l'analyse des potentiels excitateurs.

Dans le cas des satellites L, la difficulté a été tournée d'une manière fort élégante par Coster et Kronig [3]. L'anomalie d'intensité du groupe des satellites L dans son ensemble, a suggéré à ces auteurs, par des considérations sur lesquelles je reviendrai, que l'ionisation supplémentaire de l'atome pourrait avoir son origine dans un effet photoélectrique interne au sein de cet atome lui-même, effet qui se manifeste, par ailleurs, dans les spectres magnétiques des photoélectrons et les trajectoires « Auger » à la chambre de Wilson. L'interprétation

de Coster et Kronig a pu être étendue aux satellites M. Elle ne convient pas pour les satellites K, vu les énergies en jeu.

Les émissions L « hors diagramme ». — On connaît, dans les spectres L, quelques familles de satellites qui peuvent être ainsi classées et sommairement caractérisées :

Satellites Lα. — Ils constituent une bande complexe, assez serrée contre α_1 (L_{III} M_V), principalement du côté des grandes fréquences. J'ai contribué à en

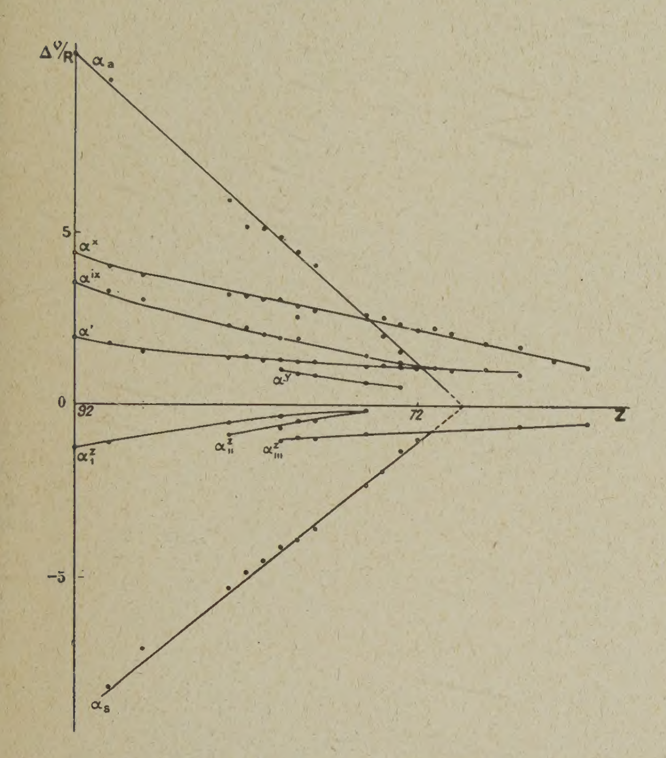


Fig. 1. — *Satellites* Lα d'après les mesures du Laboratoire de Chimie physique de Paris.

$$\Delta\frac{\nu}{R}=\left(\frac{\nu}{R}\right)_{sat.}-\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\alpha_1}.$$

mesurer les composantes [5], [6], [7], [8]. J'ai montré, sur une série d'atomes lourds, qu'elle s'étend aussi du côté des grandes longueurs d'onde. La bande satellite α, dans son ensemble, intense à la fin du système périodique, s'affaiblit beaucoup dans la région des terres rares, sans toutefois, comme je l'ai démontré, disparaître totalement; puis elle reparaît pour les éléments plus légers. On mesure, pour les atomes lourds, comme composantes prépondérantes, deux raies $\alpha^x\alpha^{ix}$ peu éloignées de α_1, et souvent une autre, α', très proche, du côté des petites ondes. La conception de Coster et Kronig, née de l'examen des satellites Lα, est naturellement applicable à la plupart; on a montré [9] qu'elle permettrait aussi de comprendre la présence de la bande de grande longueur d'onde. Mais certains satellites ne me semblent pas relever de cette interprétation. Ce sont, entre autres, les raies α_a et α_s que j'ai récemment mises en évidence [10] pour une quinzaine d'éléments, dont les fréquences apparaissent comme somme de deux passages, avec une précision très convenable. On peut se risquer à envisager une sorte d'effet Raman interne dans l'atome émissif même, la raie α_s étant la raie « Stokes » et la raie α_a la raie « antistokes » (*fig.* 1).

Satellites Lβ_2. — Ils constituent une émission complexe vers les grandes fréquences à partir de β_2 (L_{III} N_V). Les composantes, pour les éléments lourds, sont plus séparées de la raie mère que les satellites α et apparaissent davantage comme des

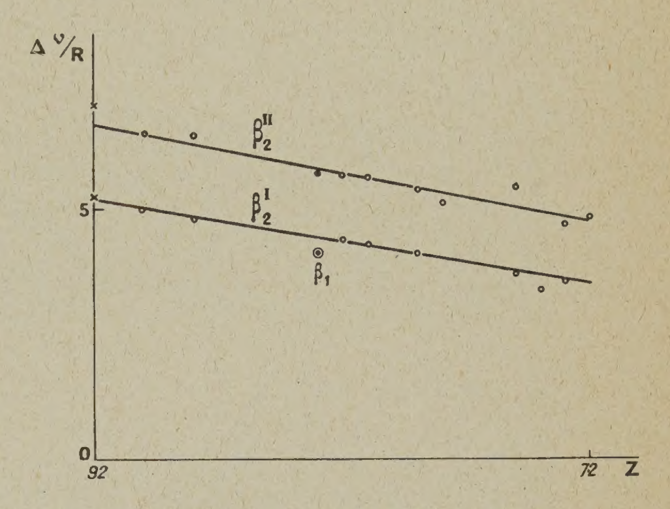


Fig. 2. — Principaux *Satellites de* β_2 d'après les travaux du Laboratoire [et d'après Claësson (1)].

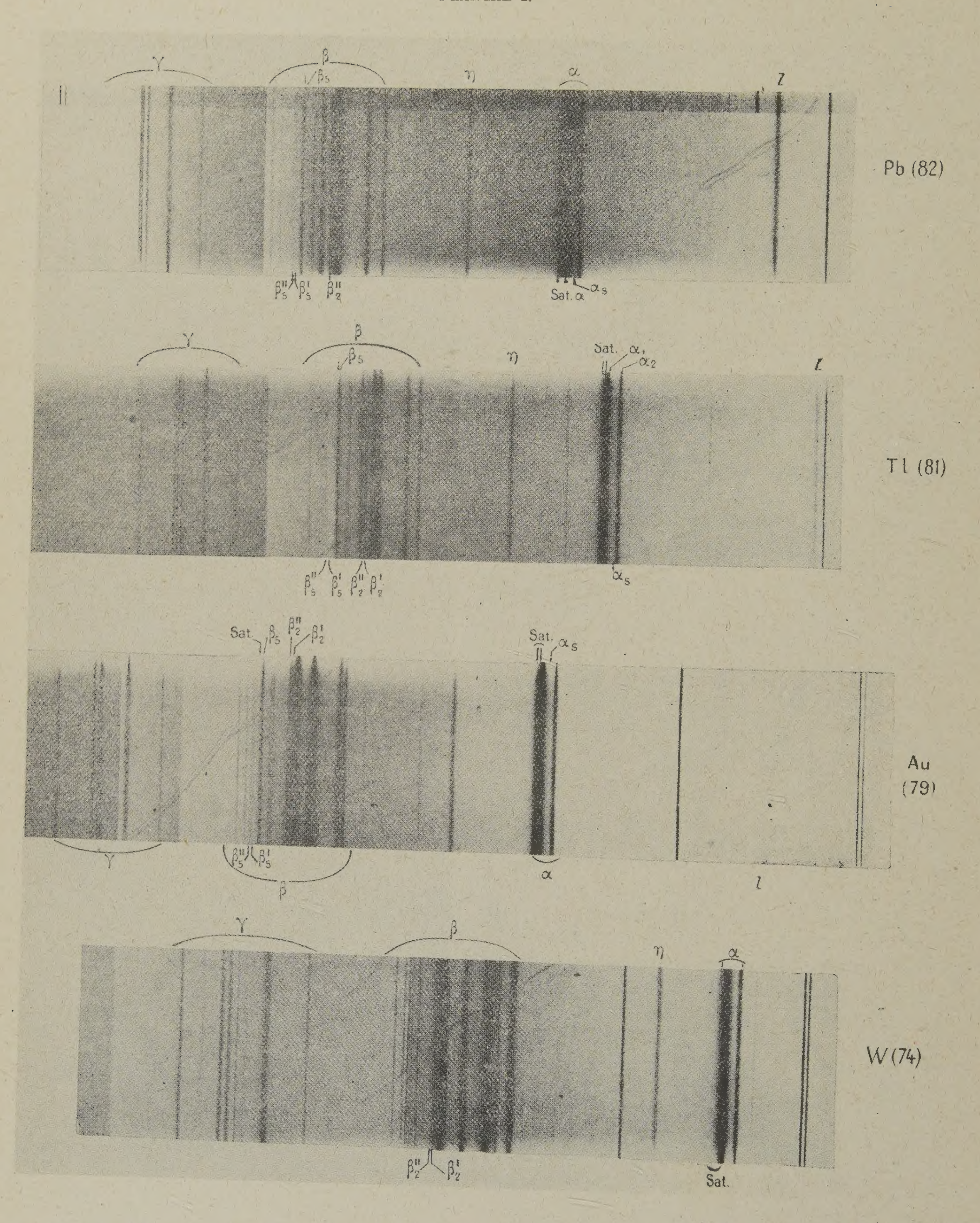
raies distinctes; on en a mesuré jusqu'à sept, de plus en plus éloignées de β_2; les deux principales, β_2^I et β_2^{II}, constituent un doublet avec prépondérance de l'une ou l'autre. Au point de vue de leurs intensités relatives, ces deux raies se comportent, à travers le système périodique, à peu près comme les satellites α^x et α^{ix} (*fig.* 2).

Satellites Lβ_1. — Ils constituent une émission complexe, dont deux ou trois composantes ont été mesurées systématiquement, mais seulement à partir de l'erbium (68). On ne les connaît pas pour les atomes plus lourds.

Satellites Lγ. — On a mis en évidence trois raies, l'une apparentée à γ_1 (L_{II} N_{IV}), les deux autres apparentées à γ_2 (L_I N_{II}) : γ_2' et γ_2''. Ce sont des raies assez fines, de fréquences supérieures à celles des raies mères.

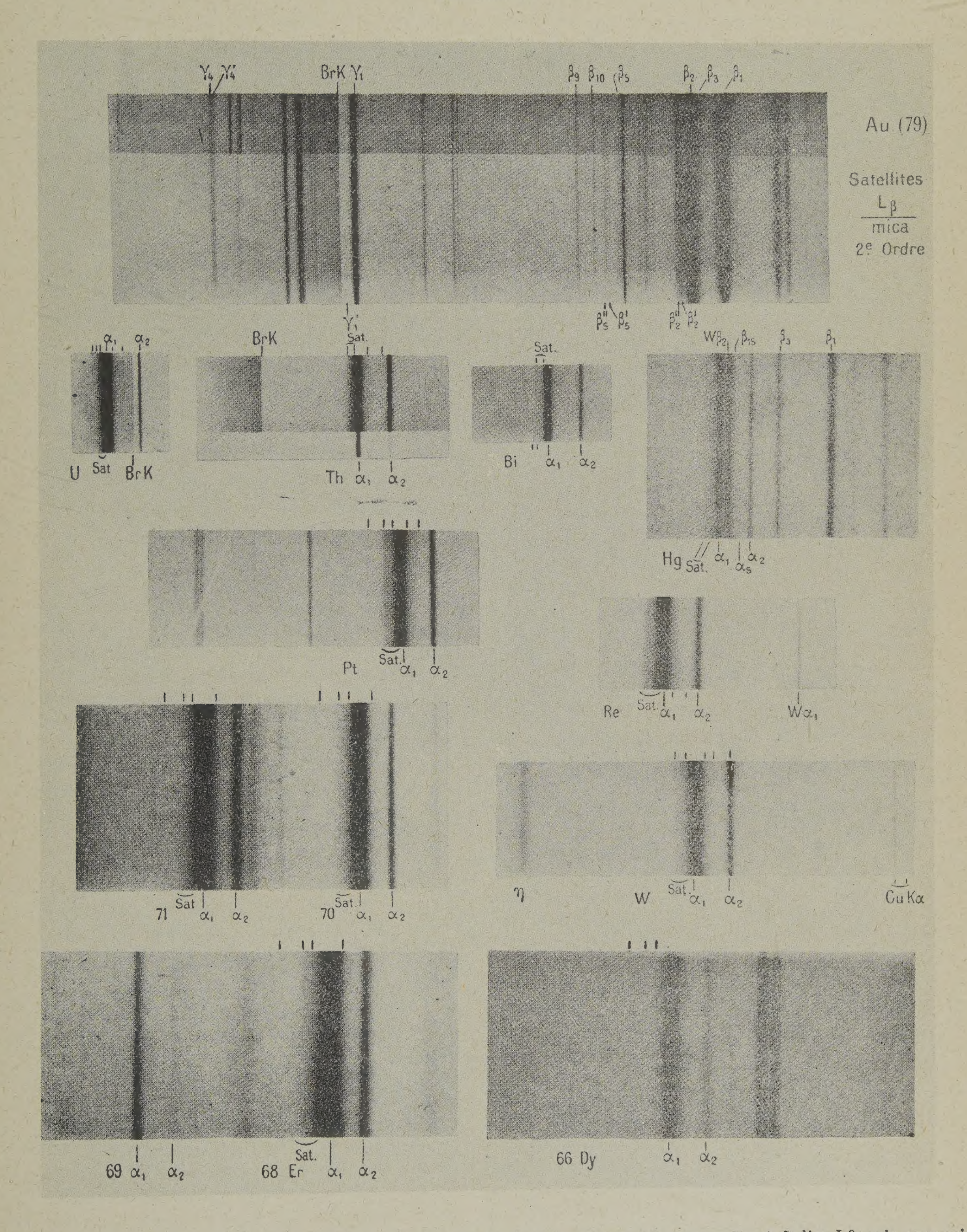
(1) Claesson (au spectrographe à cristal courbe) *Zeits f. Phys.*, 1936, **101**, p. 499.

PLANCHE I.



Spectres L, surexposés pour les raies fortes, montrant les satellites. Mica ($\overline{2}01$), courbé sous 40 cm.

Planche II.



Exemples de satellites $L\alpha$ et β. Spectres pris avec quartz courbés sauf les clichés du mercure $L\alpha$ et de l'or $L\beta$, pris avec mica.

En résumé, on connaissait essentiellement, dans les spectres L des *atomes lourds*, quatre familles de satellites, respectivement apparentées à α_1, β_2, γ_1 et γ_2. J'ai récemment dégagé l'existence d'une cinquième famille apparentée à $\beta_5(L_{III}O_{IV,V})$. Ce sont les satellites de β_5.

Satellites de β_5. — Plusieurs auteurs, et déjà Dauvillier en 1922 [2], avaient pressenti l'existence de satellites de β_5. Certains de ces satellites semblent avoir été mesurés, avec plus ou moins de précision, comme satellites de β_2. J'avais montré que le spectre

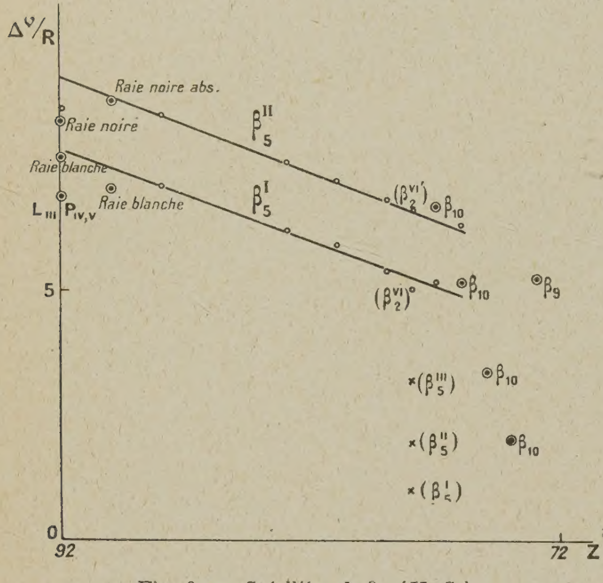


Fig. 3. — *Satellites de* β_5 (Y. C.).

« d'étincelle » L du platine ne correspondait pas aux données publiées par Kaufman [11], les raies les plus nettes étant en nombre différent et différemment placées [12]. D'autre part, au cours de son étude du spectre L du radium, H. Hulubei [13] avait mis en évidence une raie « hors diagramme », dont il suggérait la parenté à β_5; l'observation de cette émission faible dans le spectre du radium, élément radioactif excité en très petite quantité, est particulièrement remarquable. Quelques émissions faibles [12], très proches de β_5 du Pt, ne semblaient pas de même nature. En 1941, je notais, dans le spectre L du bismuth (83), une émission nouvelle, malencontreusement superposée à la discontinuité d'absorption K du brome de l'émulsion photographique et la rapprochais de celle citée par Hulubei pour Ra [14]. J'ai depuis effectué la mesure des raies faibles de Pb (82), Tl (81) et Au (79) [15]; j'ai pu me convaincre de l'existence d'une nouvelle famille de satellites, apparentée à β_5 [16]. Elle comprend au moins deux composantes, rapprochées en un doublet de fréquence supérieure à β_5 et même à l'absorption L_{III}. Ces doublets sont relativement intenses pour certains éléments, comme Au ou Pb. En me plaçant dans de bonnes conditions d'observation, j'ai pu les suivre de 92 à 76 inclusivement, soit sur des clichés existant au Laboratoire à la suite de précédents travaux, soit sur des clichés pris à cette fin. Il est étonnant qu'ils aient si longtemps échappé à l'observation. Leur mesure est gênée au Bi par Br abs. K, au Tl par Ag abs. K, au 77 et au 76 par β_{10}, au 92 et au 90 par les structures noires ou blanches de l'absorption propre L_{III} de ces atomes. Pour le radium, j'ai fait usage des clichés pris par Hulubei, sur lesquels j'ai pu préciser la mesure de l'une des composantes et déceler la deuxième. J'ai dénommé ces deux émissions β_5^{I} et β_5^{II}. Je n'ai pu les suivre encore au delà de l'osmium. Mais il est à remarquer que la raie β_5 commence elle-même à s'affaiblir dans cette région, son niveau d'origine, $O_{IV,V}$, étant très extérieur et déjà incomplet à partir de Pt (78) (*fig.* 3).

Conclusions et remarques sur les satellites L des éléments lourds. — Les connaissances expérimentales acquises sur les satellites L *des atomes lourds* et l'observation complémentaire des satellites de β_5, m'ont conduite à quelques remarques :

1° Il existe, *entre autres*, trois familles de satellites, respectivement apparentées à $L_{III}M_V$ (α_1), $L_{III}N_V$ (β_2) et $L_{III}O_V$ (β_5);

2° En première approximation, chacune de ces trois familles se compose, entre autres composantes, d'un doublet (α^{v}, α^{ix}; β_2^{II}, β_2^{I}; β_5^{II} et β_5^{I}) de fréquence supérieure à celle de la raie mère. L'intensité relative des composantes varie, avec le numéro atomique, d'une manière assez analogue pour les trois groupes; la composante de plus grande longueur d'onde est prépondérante pour les Z plus faibles; l'autre, pour les Z plus élevés. Ainsi β_2^{I} est beaucoup plus forte que β_2^{II}, large et peu distincte, pour les éléments plus légers que Pt; au delà, β_2 devient plus forte, de même que β_5^{II} par rapport à β_5^{I};

3° La séparation énergétique globale de chaque doublet, par rapport à la raie mère, augmente lorsque l'on passe du groupe α au groupe β_2 puis au groupe β_5; donc lorsque le niveau initial de la raie de dipôle est de plus en plus périphérique.

Admettons que ces satellites soient dus à une transition dans un atome deux fois ionisé et précisons à ce propos l'hypothèse de Coster. Celle-ci prend appui dans le fait que la région du système périodique, où les satellites en question s'estompent, coïncide à peu près avec celle où la différence d'énergie entre les niveaux L_I et L_{III} ne suffit plus pour expulser un électron supplémentaire de M_{IV} ou M_V (le travail d'extraction nécessaire pour l'atome Z déjà ionisé étant supposé égal à l'énergie de M_{IV} ou M_V dans l'atome Z + 1 normal). Ce fait ressort des courbes ci-contre (*fig.* 4) tracées d'après Coster,

mais à l'aide des valeurs les plus récentes déterminées dans notre Laboratoire. La parution d'un satellite implique, dans les vues de Coster : ionisation initiale en L_I (confirmée dans certains cas par la détermination du potentiel d'excitation);

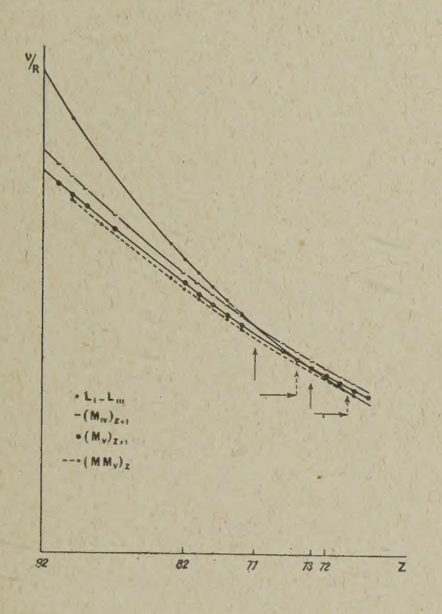


Fig. 4.

transition sans rayonnement L_{III} L_I; apparition de l'énergie disponible, comme travail d'extraction et rejet d'un électron M_{IV} ou M_V; transition, accompagnée de rayonnement, d'un électron (ici M_V, N_V ou O_V) au sein de l'atome deux fois ionisé. S'il en est ainsi, un satellite peut être représenté symboliquement par les relations suivantes :

$$2p\,3d - 3d\,3d \quad \text{pour } \alpha, \tag{1}$$
$$2p\,3d - 3d\,4d \quad \text{pour } \beta_2, \tag{2}$$
$$2p\,3d - 3d\,5d \quad \text{pour } \beta_5. \tag{3}$$

les nombres j associés étant $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$.

Le couplage des j des différents électrons entraîne, pour l'atome, l'existence de plusieurs états $2p\,3d$, ou analogues; des règles de probabilités doivent fixer le nombre et les intensités relatives des composantes de chaque groupe de satellites.

Quelques rares tentatives théoriques ont été faites pour calculer les énergies de tels atomes plusieurs fois ionisés en couches profondes, en vue d'une comparaison avec les fréquences expérimentales des satellites. Wolfe, après Langer [2], Kennard et Ramberg [17], pour les satellites K, Ramberg et Richtmyer pour les satellites L de l'or [9] ont ainsi abouti à des estimations théoriques, en utilisant à peu près la méthode de Slater pour le calcul des interactions et en admettant pour les j le couplage de Russell et Saunders. La concordance entre théorie et expérience est assez bonne pour confirmer la validité des hypothèses fondamentales sur la nature des émissions interprétées. Mais les calculs, difficiles, exigent une série d'approximations; l'accord ne touche encore que l'aspect général et l'ordre de grandeur du phénomène.

Il m'a semblé que, dans l'état actuel de la question, quelques spéculations, même simplistes, sur les résultats expérimentaux, pourraient ne pas être inutiles [18].

Essai d'estimation des énergies d'atomes deux fois ionisés, à partir des fréquences des satellites. — Revenons aux relations schématiques (1), (2) et (3) pour les satellites L. Admettons qu'un même état $2p\,3d$ se manifeste dans le spectre d'émission par une raie α, une raie β_2 et une raie β_5. On est alors amené à tenter un rapprochement des différentes composantes des groupes α, β_2 et β_5, 3 à 3. Vu les analogies de leur comportement, il n'est peut-être pas absurde d'associer, en deux groupes de 3, chacune des composantes du doublet prépondérant dont j'ai parlé, en supposant que les composantes de grande fréquence α^{x}, β_2^{II} et β_5^{II} sont dues à un même état $2p\,3d$ et que celles de fréquence inférieure α^{ix}, β_2^{I} et β_5^{I} sont dues à un autre même état $2p\,3d$ (*voir* N. B.).

Si, en général, nous désignons par δ la différence de fréquence entre un satellite et sa raie mère, nous pouvons encore écrire symboliquement :

$$\delta\alpha = (2p\,3d - 3d\,3d) - (2p - 3d), \tag{4}$$
$$\delta\beta_2 = (2p\,3d - 3d\,4d) - (2p - 4d); \tag{5}$$
$$\delta\beta_5 = (2p\,3d - 3d\,5d) - (2p - 5d). \tag{6}$$

L'expérience révèle un certain nombre de valeurs des $\delta\alpha$, $\delta\beta_2$ et $\delta\beta_5$. D'après l'hypothèse précédente, nous en constituerons deux groupes supposés homogènes (*fig.* 5).

Posons alors

$$\Delta L_{III} = 2p\,3d - 2p, \tag{7}$$
$$\Delta M_V = 3d\,3d - 3d, \tag{8}$$
$$\Delta N_V = 3d\,4d - 4d, \tag{9}$$
$$\Delta O_V = 3d\,5d - 5d. \tag{10}$$

Nous avons fait apparaître les différences d'énergie entre l'un des états $2p3d$, $3d3d$, ..., $3dnd$ de l'atome

N.-B. — A la suite d'observations récentes, je crois qu'il existe une composante bien définie très près de $L\beta_2$, dont l'existence a, jusqu'ici, passé inaperçue. Je n'en ai pas encore effectué la mesure pour un nombre suffisant d'éléments. Elle a peut-être une origine comparable à celle du satellite α' et à celle d'une émission proche de β_5, dont j'ai donné la mesure, qui comprend probablement à la fois des passages LP et une émission hors diagramme, plus ou moins distincts suivant l'atome émissif. S'il en est ainsi, on pourrait déchiffrer une troisième série de niveaux d'atomes plusieurs fois ionisés.

qui présente une ionisation supplémentaire en $3d$ et l'état correspondant $2p$, $3d$, ..., nd de l'atome normalement une fois ionisé.

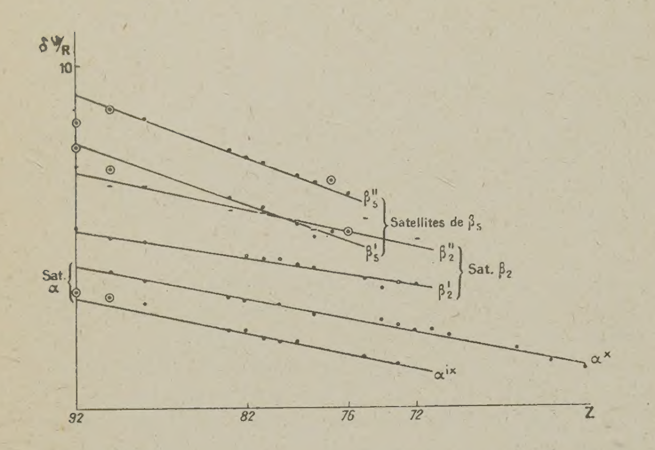


Fig. 5. — Position des deux principaux satellites par rapport à la raie mère, respectivement dans les groupes $L\alpha$, β_2 et β_5. (Les points cernés ⊙ correspondent à des émissions non séparables du satellite éventuel probable.)

Si nous pouvions connaître la valeur de l'une quelconque des différences Δ, nous pourrions évidemment en déduire les trois autres et, par suite, une valeur de chacune des quatre séries d'états d'ionisation multiple en jeu.

J'ai tenté une estimation de ΔL_{III} sur les bases suivantes :

Essai d'estimation de ΔL_{III}. — Les relations (4), (5) et (6) peuvent s'écrire :

$$\delta\alpha = \Delta L_{III} - \Delta M_V. \quad (4')$$

$$\delta\beta_2 = \Delta L_{III} - \Delta N_V. \quad (5')$$

$$\delta\beta_5 = \Delta L_{III} - \Delta O_V. \quad (6')$$

Le déplacement d'ensemble des satellites, d'un groupe à l'autre, montre que l'on a

$$\delta\alpha < \delta\beta_2 < \delta\beta_5$$

ou, en d'autres termes, que « l'altération » $\Delta E = E' - E$ d'un niveau E, à la suite de l'ionisation supplémentaire en un autre niveau profond (ici vraisemblablement $M_{IV,V}$), qui place l'atome dans l'état E' est, en valeur absolue, de plus en plus faible. « L'altération » ΔL_{III} ne doit pas être très différente de $\delta\beta_5$ *dont les nouveaux satellites* β'_5 et β''_5 *nous font connaître la valeur.* Une méthode d'extrapolation quelconque doit donc conduire à une estimation acceptable de ΔL_{III}.

J'ai choisi, non sans arbitraire, de tracer les courbes $\delta = f(E)$, E étant la valeur du niveau extérieur associé à la raie mère, puis d'extrapoler ces courbes pour $E = 0$. Ceci revient à dire que l'on suppose nulle « l'altération » du niveau extérieur associé à L_{III} dans le processus d'absorption L_{III}, ce qui ne peut être rigoureux. On sait que dans l'absorption L_{III}, l'électron L_{III} doit être rejeté sur un niveau extérieur, incomplet ou virtuel, qui serait $P_{IV,V}$ de U (92) à Au (79), P_I pour Au et $O_{IV,V}$ au delà du platine. La valeur même du niveau en question apparaît naturellement aussi comme nulle dans les listes de valeurs des niveaux d'énergie de l'atome ordinaire, calculés, selon l'usage pour les éléments lourds, à partir de la fréquence d'absorption L_{III}.

La considération des potentiels optiques d'ionisation lorsque l'on passe d'un élément à son homologue supérieur, donne une idée de l'ordre de grandeur des « altérations » des niveaux extérieurs considérées et pourrait même servir, si ces potentiels étaient plus souvent connus, de base au calcul des altérations des niveaux profonds. On peut constater que la variation d'énergie des électrons de conductibilité, par exemple, par le fait d'une ionisation profonde supplémentaire, doit rester de l'ordre de quelques volts, ce qui tombe dans la précision des estimations que je tente.

Avec les conventions faites et à l'aide de courbes du genre de celles de la figure 6, j'ai estimé les « altérations » ΔL_{III} pour une série d'atomes. Elles sont rapportées dans le Tableau I.

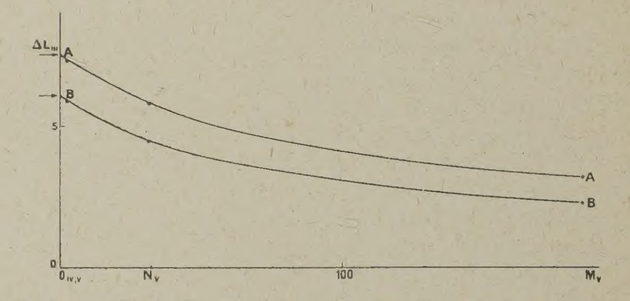


Fig. 6. — Exemple d'estimation de ΔL_{III} : A, d'après α^x, β''_2, β''_5 ; B, d'après α^{ix}, β'_2, β'_5. 82 Pb. $\delta = f(E)$.

On en peut déduire

$$\Delta M_V = \Delta L_{III} - \delta\alpha,$$

$$\Delta N_V = \Delta L_{III} - \delta\beta_2$$

et

$$\Delta O_V = \Delta L_{III} - \delta\beta_5,$$

puis, par addition aux niveaux normaux connus, une double série de valeurs, relatives à des états énergétiques pour des atomes présentant une ionisation M supplémentaire (Tableau II).

Toutes les données expérimentales qui sont entrées dans mes calculs, aussi bien pour les satellites que pour les niveaux normaux, proviennent de travaux récents du Laboratoire [19].

TABLEAU I. — « *Altération* » *des niveaux par une double ionisation.*

(Valeurs en $\frac{\nu}{R}$: $1\ \frac{\nu}{R} = 13,5$ eV.)

	ΔL_{III}.		ΔM_V.		ΔN_V.		ΔO_V.		$(M_{IV})_{z+1} - (M_{IV})_z$.	$(M_V)_{z+1} - (M_V)_z$.
	A.	B.	A.	B.	A.	B.	A	B.		
90 Th......	9,22	–	5,20	–	2,72	–	0,47	–	9,1	8,1
88 Ra.....	8,60	7,30	4,83	4,26	2,12	2,47	0,30	0,29	–	–
83 Bi......	7,70	6,30	4,41	3,96	1,96	(3,12)	0,18	0,14	–	–
82 Pb.....	7,45	5,97	4,26	3,70	1,73	1,56	0,15	0,15	7,3	6,8
81 Tl......	7,22	5,95	4,11	3,68	1,54	1,62	0,08	0,06	8,0	7,7
79 Au.....	6,80	5,40	3,90	3,47	1,38	1,25	0,03	0,03	7,0	6,6
78 Pt......	6,58	4,97	3,86	–	1,40	0,93	(0)	(0)	7,0	6,6

Colonne A d'après $\alpha^x \beta_2^{II}$ et β_5^{II}. — Colonne B d'après $\alpha'^x \beta_2^{I}$ et β_5^{I}.

TABLEAU II. — *Première estimation de niveaux d'atomes deux fois ionisés.*

(Valeurs en $\frac{\nu}{R}$.)

	$L_{III} M_{IV,V}$.		$M_V M_{IV,V}$.		$N_V M_{IV,V}$.		$O_{IV,V} M_{IV,V}$.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.	A.	B.
90 Th.........	1209,70	–	250,52	–	52,49	–	6,86	–
88 Ra.........	1146,14	1144,84	233,51	232,94	46,54	46,89	5,34	5,32
83 Bi..........	996,60	995,20	195,03	194,58	34,86	–	2,52	2,48
82 Pb.........	968,33	966,85	188,05	187,49	32,97	32,80	2,43	2,45
81 Tl..........	939,63	938,36	180,23	179,80	30,17	30,25	1,33	1,31
79 Au.........	884,84	883,44	166,56	166,13	26,21	26,08	0,43	0,45
78 Pt..........	858,05	856,44	159,87	–	24,24	23,77	–	–

Remarques sur les résultats obtenus pour les états d'énergie d'atomes deux fois ionisés. — Les résultats que je rapporte sont, à ma connaissance, les premiers qui procèdent de déterminations expérimentales par spectrographie cristalline.

Ils ne comportent, en tous cas, que la précision correspondant aux données et aux procédés qui ont servi de base à leur calcul. Les considérations simples d'où ils prennent naissance ne sont certes pas à l'abri des critiques. Je me suis crue autorisée à les publier car ils apparaissent comme remarquablement plausibles et cohérents. En examinant le tableau et les courbes de la figure 7, on se souviendra de la difficulté des mesures de base sur les satellites.

Les valeurs des accroissements d'énergie pour les niveaux **E** successivement décroissants : L_{III}, M_V, N_V, O_V, d'un atome Z, doivent être de plus en plus faibles et rester inférieures à $E_{Z+1} - E_Z$. Il en est bien ainsi pour les nombres du Tableau I, où la perturbation sur L_{III} est de l'ordre de $\frac{1}{4}$ de $(L_{III})_{Z+1} - (L_{III})_Z$. On pouvait s'attendre à ce que l'accroissement de l'énergie de L_{III}, dans l'atome Z, du fait de l'ionisation supplémentaire en $M_{IV,V}$, soit de l'ordre de grandeur de $(M_{IV,V})_{Z+1} - (M_{IV,V})_Z$. Les valeurs que j'ai calculées sont conformes à cette prévision.

A l'aide des niveaux déterminés pour l'atome deux fois ionisé, on peut reprendre la comparaison entre l'énergie disponible à la suite de la transition L_{III} L_I sans rayonnement et le travail d'extraction réel relatif à un électron $M_{IV,V}$ dans l'atome déjà ionisé en L_{III}. D'une manière évidente, on obtient, à l'aide des données du Tableau I la courbe « expérimentale » tracée en pointillé sur la figure 4 et que je crois plus correcte que celle en traits pleins, obtenue, comme dit, par l'intermédiaire des énergies de l'atome homologue supérieur. On voit que la courbe de variation de $L_I - L_{III}$ qui coupait la courbe des $(M_{IV,V})_{Z+1}$ vers $Z = 74$, coupe maintenant

celle des MM_V pour un Z plus faible, vers 70. Il est permis de penser que l'énergie $L_I - L_{III}$ reste suffisante pour la production de certains états d'ionisation multiple dans une zone plus étendue vers les atomes légers qu'on ne le croyait, fait à rapprocher de l'observation expérimentale de satellites α dans le groupe des terres rares [5]. Parallèlement, les satellites doivent « reparaître » pour des Z plus élevés que ne le laissaient comprendre les courbes approximatives des $(M_V)_{Z+1}$.

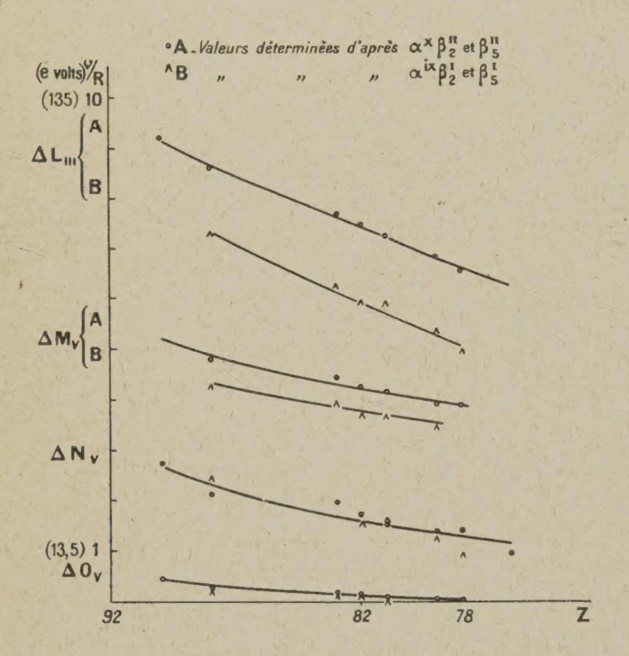


Fig. 7. — Accroissements des énergies atomiques par suite d'une ionisation supplémentaire en couche M_{IV} ou M_V.
$\Delta = (2p\ 3d - 3d\ nd) - (2p - nd)$.

Dans la région du système périodique au delà des terres rares, où les satellites L reparaissent [20], mais où les satellites β_5 n'existent plus, on peut de même estimer ΔL_{III} à partir de $\delta\beta_2$, dont il doit être voisin, puisque le niveau N_V est devenu très extérieur. La suite des valeurs de L_{III} M, ainsi calculées, semble former une gamme continue avec celle du tableau II.

A la suite de considérations d'intensité, on a suggéré que les groupes α et β_2 des satellites M ont une origine analogue, dans des atomes présentant une ionisation supplémentaire en $N_{IV,V}$. Des états de même nature, $M_{IV,V}\ N_{IV,V}$ interviendraient donc alors à la fois dans l'émission des satellites L et des satellites M, de sorte que des recoupements intéressants peuvent être tentés. Ils impliquent d'admettre que des raies déterminées procèdent d'*un même état* $M_{IV,V}\ N_{IV,V}$. J'ai fait dans ce sens quelques essais, encore trop hasardeux pour que j'ose les publier.

Dans d'autres combinaisons, on pourrait faire usage des stallites $L\gamma'_1$.

Origine des satellites $L\gamma'_1$. — J'avais essayé un rapprochement entre γ'_1 et les satellites de α, β_2 et β_5 considérés ici. Mais, en examinant le comportement de γ'_1 à travers le tableau périodique, je crois devoir le faire dépendre d'une ionisation supplémentaire autre que $M_{IV,V}$.

En effet, au cours des travaux du Laboratoire, nous n'avons pu déceler γ'_1 pour les éléments au delà du Bi (83). Or, c'est à peu près pour $Z \leq 83$ que la différence d'énergie entre L_I et L_{II} doit devenir suffisante pour ioniser N_{III}. Il est donc vraisemblable que γ'_1 corresponde au passage $L_{II}\ N_{III} - N_{III}\ N_{IV}$, à la suite d'une ionisation initiale en L_I et d'une transition sans rayonnement $L_{II}\ L_I$.

Comparaison des résultats obtenus ici, grâce aux spectres de rayons X, avec ceux de la spectrographie magnétique. — Le rapprochement, entre les estimations que je viens d'indiquer pour les énergies d'atomes deux fois ionisés et la détermination de ces niveaux par les spectres magnétiques, s'imposait. Malheureusement, il n'existe que peu de travaux sur les spectres magnétiques des photoélectrons de seconde espèce. Ce sont essentiellement, je crois, ceux de Robinson qui ne concernent que U, Bi, Pb et Au [21], [22] et ceux de Ellis [23] (sur les atomes qui comportent des isotopes radioactifs naturels) et de leurs collaborateurs.

Dans les spectres magnétiques, l'interprétation des raies qui ne peuvent provenir d'un effet photoélectrique simple, est difficile. Dans tous les cas, la précision est bien inférieure à celle que permettent d'atteindre les spectres X.

Compte tenu de ces faits, j'observe un excellent accord entre mes résultats et ceux des spectres magnétiques. Voici un exemple : Robinson a interprété quelques raies magnétiques d'électrons « Auger » de l'or, grâce à un rapprochement de leurs fréquences avec celles de raies dues à des photoélectrons primaires, extraits d'un radiateur d'or, par des raies X caractéristiques de l'or lui-même. On trouve parmi ces raies magnétiques, des raies étroitement apparentées aux raies satellites X, si l'interprétation de celle-ci est correcte. Il en est ainsi de la « raie Auger » de fréquence 542,6, correspondant à la « raie X » de photoélectrons de fréquence 548,1 $\frac{\nu}{R}$; ou encore de la raie Auger de 549,3 et de sa raie X 553,8 $\frac{\nu}{R}$, raies qui, selon Robinson, mettent en jeu les niveaux L_{III}, M_V et M_{IV} et respectivement L_{III}, M_V, M_V. La différence des fréquences « X » et « Auger » doit traduire des modifications d'énergie de même nature que celles que j'ai notées ici ΔL_{III}. Dans l'exemple cité, elles sont, d'après Robinson,

égales à 5,5 et 4,5 $\frac{\nu}{R}$. Je trouve, pour des grandeurs analogues mais non point nécessairement identiques : 6,8 ou 5,4 $\frac{\nu}{R}$. La concordance est encourageante, puisque les énergies des niveaux normaux eux-mêmes, déterminés par spectres β ou par spectres X, diffèrent souvent de plusieurs unités $\frac{\nu}{R}$.

Il est permis d'espérer que mes résultats puissent aider au dépouillement des spectres magnétiques des photoélectrons de seconde espèce. Dans un autre ordre d'idées, ils pourront peut-être faciliter de nouvelles études théoriques des raies satellites et des atomes plusieurs fois ionisés.

Cette étude condense une série de recherches que j'ai effectuées, au cours des dix dernières années, dans le Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, grâce à des subventions du C. N. R. S.; recherches particulièrement fructueuses depuis quelques mois. J'ai fait appel, entre autres, à de nombreux résultats obtenus autrefois soit par M. le Professeur Hulubei, soit par moi-même, lorsque mon maître Jean Perrin suivait nos travaux et nous prodiguait son appui.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur Cabannes, pour avoir bien voulu m'encourager à publier ces premiers résultats, sur les atomes deux fois ionisés après avoir revu de très près mes manuscrits.

Je remercie bien vivement M. le Professeur Dunoyer qui fait preuve d'une grande bienveillance envers mon travail et me laisse profiter, en toute indépendance des remarquables moyens de recherches existant au Laboratoire.

Manuscrit reçu le 26 juillet 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

Cette bibliographie ne donne pas tous les très nombreux travaux relatifs aux satellites, mais seulement ceux qui sont les plus essentiels pour suivre mon exposé ou qui présente le caractère de « mises au point ».

[1] On pourra consulter une vue d'ensemble de F. K. Richtmyer, *Rev. Mod. Phys.*, 1937, **9**, p. 391.
[2] Pour la bibliographie, se reporter aux Traités généraux de M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Berlin, 1931; A. H. Compton et S. K. Allison, *X-Rays in theory and experiment*, London, 1935.
[3] D. Coster et R. de L. Kronig, *Physica*, 1935, **11**, p. 3.
[4] F. R. Hirsh, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 191; 1940, **57**, p. 662.
[5] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 721; 1936, **202**, p. 2063; 1936, **203**, p. 398; 1937, **205**, p. 519.
[9] E. G. Ramberg et F. K. Richtmyer, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 913 et 925.
[10] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 125; 1943, **216**, p. 529.
[11] S. Kaufmann, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, p. 386 et 613.
[12] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 598.
[13] H. Hulubei, *J. de Phys.*, 1937, série **7**, t. **8**, p. 260.
[14] Y. Cauchois, *Cahiers de Phys.*, 1942, **7**, p. 1.
[15] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 762.
[16] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 762.
[17] E. H. Kennard et E. Ramberg, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, p. 1034 et 1040.
[18] Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 801.
[19] En dehors des *loc. cit.* : Y. Cauchois, *J. de Physique*, 1937, série **7**, t. **8**, p. 267; Y. Cauchois et M. L. Allais, *J. de Physique*, 1940, série **8**, t. **1**, p. 44; Y. Cauchois, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **215**, p. 135, 413 et 465; *Cahiers de Phys.*, 1942, **8**, p. 25.
[20] Richtmyer et Richtmyer, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 574.
[21] H. R. Robinson et C. L. Young, *Proc. Roy. Soc.* A., 1930, **128**, p. 92.
[22] R. L. Mayo et H. R. Robinson, *Proc. Roy. Soc.* A., 1939, **173**, p. 192.
[23] Par exemple : Ellis, *Proc. Roy. Soc.*, A., 1933, **139**, p. 336.

DIFFUSION THERMIQUE DES GAZ. MÉTHODE DE CLUSIUS ET DICKEL

Par André FOURNIER.
Laboratoire de Physique. Enseignement. Sorbonne.

Sommaire. — Une théorie élémentaire de la diffusion thermique des gaz ne faisant intervenir que la masse des molécules est donnée. La méthode de Clusius et Dickel qui multiplie ce faible effet de diffusion thermique par les courants de convection est un moyen de concentration des isotopes. Les constantes de temps de ces séparations sont calculées. L'influence des facteurs autres que la masse des molécules apparaît surtout dans la diffusion thermique de gaz de masses moléculaires égales.

1. Diffusion thermique de deux gaz entre deux enceintes à températures différentes. — Deux enceintes de même volume sont maintenues aux températures T_A et T_B, la plus chaude au-dessus de la plus froide pour éviter les mouvements de convection. Elles contiennent un mélange de deux gaz 1 et 2. Désignons par m la masse d'une molécule, par n le nombre de molécules par centimètre cube.

Le nombre par centimètre cube des molécules dont la vitesse fait avec la verticale, un angle, compris entre φ et $\varphi + d\varphi$ est $\frac{n}{2}\sin\varphi\, d\varphi$. Le nombre de celles-ci qui traversent 1 cm² de la surface de séparation S en 1 sec est, en désignant par v la vitesse moléculaire moyenne, $dn = \frac{nv}{2}\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi$ [1], ce qui donne $\frac{nv}{4}$ dans l'intégration de o à $\frac{\pi}{2}$.

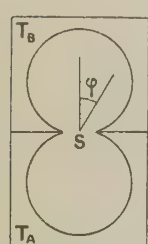


Fig. 1.

Molécules du gaz 1 par cm² par sec vers le haut : $\frac{n_1^A v_1^A}{4}$; vers le bas : $\frac{n_1^B v_1^B}{4}$.

Molécules du gaz 2 par cm² par sec vers le haut : $\frac{n_2^A v_2^A}{4}$; vers le bas : $\frac{n_2^B v_2^B}{4}$.

Pour compenser la variation de densité moléculaire, il faut un mouvement d'ensemble vers le bas $\frac{(n_1^A v_1^A - n_1^B v_1^B + n_2^A v_2^A - n_2^B v_2^B)}{4}$.

A l'équilibre, nous aurons donc

$$\frac{n_1^A v_1^A - n_1^B v_1^B}{n_2^A v_2^A - n_2^B v_2^B} = \frac{n_1^B}{n_2^B}. \qquad (1)$$

S'il y avait plusieurs gaz, la quantité $\frac{\Delta nv}{n}$ serait la même pour tous les gaz.

L'égalité de pression nous fournit la relation

$$\frac{n_1^A + n_2^A}{n_1^B + n_2^B} = \frac{T_B}{T_A}. \qquad (2)$$

Posons $\sqrt{m} = \mu$, $n^A + n^B = N$; $\delta^2 = \frac{T_A}{T_B}$; v est proportionnelle à $\frac{\sqrt{T}}{\mu}$

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} \times \frac{n_1^A - n_1^B \delta}{n_2^A - n_2^B \delta} = \frac{n_1^B}{n_2^B}. \qquad (1')$$

En prenant comme variable $\lambda = \frac{\frac{n_2^B}{N_2}}{\frac{n_1^B}{N_1}}$, il vient

$$n_1^B \left(1 + \lambda \frac{N_2}{N_1}\right) = \frac{N_1 + N_2}{1 + \delta^2}, \qquad (2')$$

$$(1 + \delta)(\mu_2 - \mu_1) = \frac{N_1}{n_1^B}\left(\mu_2 - \frac{\mu_1}{\lambda}\right), \qquad (1'')$$

d'où, en posant $\frac{\mu_1}{\mu_2} = K$ (prenons $K < 1$), $\frac{N_1}{N_2} = C$ (concentration du mélange initial), $\frac{1 + \delta}{1 + \delta^2} = \theta\ (\theta < 1)$:

$$\lambda^2 + \lambda[(C - K)(1 - \theta) - (1 - KC)\theta] - KC = 0. \qquad (3)$$

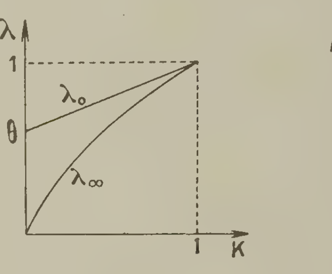
Cette équation en λ a une racine comprise entre o et 1. Discutons la variation de cette racine avec C et K :

$$C = \lambda\,\frac{K + (1 - K)\theta - \lambda}{\lambda[1 - (1 - K)\theta] - K}.$$

$$\left.\begin{array}{llll} C = 0 & \text{pour } \lambda = 0 & \text{et} & \lambda_0 = K + (1 - K)\theta \\ C \to \infty & \text{pour } \lambda \to \infty & \text{et} & \lambda_\infty = \frac{K}{1 - (1 - K)\theta}. \end{array}\right\} \lambda_0 > \lambda_\infty.$$

La racine est comprise entre λ_0 et λ_∞ dont les variations sont représentées par la figure 2. λ sera donc d'autant plus petit que K sera plus petit, que θ sera plus petit et que C sera plus grand.

2. **Facteurs de séparation et d'enrichissement.** — Désignons par c les titres moléculaires $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $c_2 = 1 - c_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Dans un appareil quelconque de séparation, désignons par B l'extrémité « légère » (où la concentration en gaz léger 1 est la plus grande) et par A l'extrémité « lourde ».



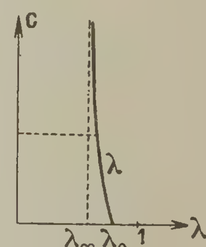


Fig. 2.

Le facteur de séparation est

$$\alpha = \frac{c_1^B}{c_1^A}\,\frac{c_2^A}{c_2^B} = \frac{c_1^B}{c_1^A}\,\frac{1 - c_1^A}{1 - c_1^B}$$

et le facteur d'enrichissement en gaz 1

$$\alpha_1 = \frac{c_1^B}{c_1^0}\,\frac{c_2^0}{c_2^B},$$

les indices zéro se rapportant au mélange initial,

$$\alpha = \alpha_1 \alpha_2.$$

Dans le calcul précédent, nous avons $\alpha_1 = \frac{1}{\lambda}$. Le facteur d'enrichissement en gaz léger est d'autant plus grand que le rapport des masses moléculaires $\frac{M_1}{M_2}$ est plus petit, que le rapport des températures absolues $\frac{T_B}{T_A}$ est plus grand et que la concentration initiale en gaz léger est plus grande. On peut augmenter le facteur d'enrichissement en ajoutant un autre gaz de masse moléculaire voisine de M_1 ou plus petite [2].

3. **Diffusion thermique sans convection entre parois planes** [3]. — Les parois horizontales sont aux températures T_A et T_B, la plus chaude au-dessus de la plus froide.

Le raisonnement précédent nous donne la relation (1) sous forme différentielle

$$\frac{d(n_1 c_1)}{n_1} = \frac{d(n_2 c_2)}{n_2},$$

ou

$$c_1(d\ln n_1 + d\ln c_1) = c_2(d\ln n_2 + d\ln c_2), \qquad (4)$$

mais

$$d\ln c = \frac{1}{2}\,d\ln T$$

et $\quad d\ln n = d\ln c + d\ln(n_1+n_2) = d\ln c - d\ln T,$

d'où

$$\frac{1}{\mu_1}\left(d\ln c_1 - \frac{1}{2}\,d\ln T\right) = \frac{1}{\mu_2}\left(d\ln c_2 - \frac{1}{2}\,d\ln T\right),$$

$$dc_1\left(\frac{\mu_2}{c_1} + \frac{\mu_1}{1-c_1}\right) = \frac{\mu_2-\mu_1}{2}\,d\ln T, \qquad (5)$$

$$\frac{dc_1}{d\ln T} = \frac{\mu_2-\mu_1}{2\mu_2}\,c_1\,\frac{1-c_1}{1-\dfrac{\mu_2-\mu_1}{\mu_2}\,c_1}.$$

Appelons W_1 et W_2 les vitesses d'ensemble des gaz 1 et 2. La vitesse de convection du mélange est $W = c_1 W_1 + c_2 W_2 = 0$. Sans gradient de température, le coefficient de diffusion D est défini par

$$c_1(W_1 - W) = -D\,\mathrm{grad}\,c_1.$$

Le coefficient de diffusion thermique D_T est défini par la relation

$$c_1(W_1 - W) = -D\,\mathrm{grad}\,c_1 + \frac{D_T}{T}\,\mathrm{grad}\,T. \qquad (6)$$

A l'équilibre $W_1 = 0$, alors

$$\frac{dc_1}{d\ln T} = \frac{D_T}{D} = \frac{\mu_2-\mu_1}{2\mu_2}\,c_1\,\frac{1-c_1}{1-\dfrac{\mu_2-\mu_1}{\mu_2}\,c_1}.$$

S'il s'agit d'un mélange d'isotopes (μ_1 et μ_2 voisins), on prendra

$$\frac{D_T}{D} = \frac{\mu_2-\mu_1}{2\mu_2}\,c_1(1-c_1) = \frac{\Delta\mu}{2\mu}\,c_1(1-c_1). \qquad (7)$$

Dans ce qui suit, on envisage surtout la concentration d'isotopes peu abondants ($c_1 < 1$ en supposant l'isotope rare léger). On obtient ainsi

$$d\ln c_1 = \frac{\Delta\mu}{2\mu}\,d\ln T \qquad \text{et} \qquad \alpha = \frac{c_1^B}{c_1^A} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{\Delta\mu}{2\mu}}. \qquad (8)$$

La séparation étant faible, on peut poser $\alpha = 1 + \varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{\Delta\mu}{2\mu}\ln\frac{T_B}{T_A}.$$

Si la différence de température $\Delta T = T_B - T_A$ n'est pas trop grande, on peut prendre

$$\varepsilon = \frac{\Delta\mu}{2\mu}\,\frac{\Delta T}{T_m} \qquad (T_m = \text{température moyenne}).$$

4. **Constante de temps.** — Soient x l'axe normal aux parois et S leur surface. Pendant le temps dt il arrive dans une tranche d'épaisseur dx

$$S(n_1+n_2)\,c_1 W_1\,dt$$

molécules du gaz 1 et il en part

$$S[n_1+n_2+d(n_1+n_2)](c_1+dc_1)(W_1+dW_1)\,dt,$$

d'où

$$-S(n_1+n_2)\,dc_1\,dx = S\,d[(n_1+n_2)\,c_1 W_1]\,dt,$$

ou

$$-\frac{dc_1}{dt} = c_1 W_1\,\frac{d(n_1+n_2)}{(n_1+n_2)\,dx} + \frac{d(c_1 W_1)}{dx}. \qquad (9)$$

D'après la théorie cinétique, D est proportionnel à $\frac{\eta}{\rho}$ (η coefficient de viscosité, ρ masse spécifique). Prenons η proportionnel à T^γ ($0{,}5 < \gamma < 1$), alors

$$\frac{dD}{dT} = (\gamma+1)\,\frac{D}{T}.$$

Avec cette relation et les relations (6) et (7), (9) donne

$$-\frac{dc_1}{dt} = \frac{D}{T}\left(\frac{\Delta\mu}{2\mu} - \gamma\right)\frac{dc_1}{dx}\,\frac{dT}{dx} - D\,\frac{d^2 c_1}{dx^2} + D\,\frac{\Delta\mu}{2\mu}\,\frac{c_1}{T^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)^2(\gamma-1). \qquad (10)$$

Prenons pour expression de la constante de temps :

$$\tau_x = \frac{(\lim c_1^B) - c_1^0}{\left(\dfrac{dc_1^B}{dt}\right)_{t=0}}.$$

Il vient, en appelant Δx la distance des parois,

$$\tau_x = \frac{\left(\dfrac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{\Delta\mu}{4\mu}} - 1}{D\,\dfrac{\Delta\mu}{2\mu}(1-\gamma)}\,\frac{T_B^2}{\left(\dfrac{dT}{dx}\right)^2} = \frac{\ln\dfrac{T_B}{T_A}}{2D(1-\gamma)}\,\frac{T_B^2\,\Delta x^2}{\Delta T^2}. \qquad (11)$$

Traitons numériquement le cas de la séparation de $C^{13}H_4$: $\frac{\Delta\mu}{2\mu} = 0{,}0146$; $\gamma = 0{,}85$. Pour $T_A = 300°$ K et $T_B = 600°$ K, on trouve $\varepsilon = 0{,}01$. A 600° K, $D = 0{,}9$ cm²/sec. Avec $\Delta x = 0{,}2$ cm τ_x est de l'ordre de 0,5 sec.

5. **Diffusion thermique avec convection. Méthode de Clusius et Dickel** [4]. — Les parois aux températures T_A et T_B sont verticales. Les courants de convection accumulent alors les molécules légères vers le haut et les lourdes vers le bas, jusqu'à un équilibre avec la diffusion ordinaire qui s'oppose à cette séparation. Les parois, au lieu d'être planes, peuvent être des cylindres concentriques de diamètres beaucoup plus grands que leur intervalle. Les extrémités du séparateur communiquent avec des réservoirs à la température

ambiante. Alors $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$ et la vitesse verticale de convection W est indépendante de z. Le débit vertical de gaz doit être nul au total :

$$\int_0^{\Delta x} \rho W \,\mathrm{d}x = 0.$$

La fonction $W(x)$ a l'allure représentée par la figure et est obtenue par application des équations de l'hydrodynamique

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left(\eta \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}x}\right) = g \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}. \qquad (12)$$

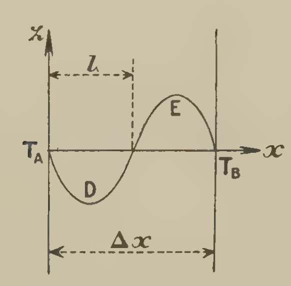


Fig. 3.

Une bonne approximation [5] conduisant à des calculs simples est donnée par

$$\frac{\mathrm{d}^3 W}{\mathrm{d}x^3} = -\frac{\beta g \rho_m}{\eta_m} \frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad (\beta = \text{coeff. de dilatation}).$$

Pour un gaz,

$$\frac{\mathrm{d}^3 W}{\mathrm{d}x^3} = -\frac{g \rho_m}{\eta_m T_m} \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Le calcul exact, tenant compte des variations de η et de $\frac{d\rho}{dx}$, est compliqué. De plus, le gradient de température n'est pas constant. En effet, en appelant Q la quantité de chaleur qui passe par seconde de la paroi chaude à la paroi froide et h le coefficient de conductibilité thermique, on a $Q\,\mathrm{d}x = Sh\,\mathrm{d}T$. Or h est à peu près proportionnel à T; c'est donc le gradient de T^2 qui est sensiblement constant.

L'approximation ci-dessus nous donne

$$W = \frac{1}{6} \frac{g \rho_m}{\eta_m T_m} \frac{\Delta T}{\Delta x} x(x - l)(\Delta x - x), \qquad (13)$$

l est très voisin de $\frac{\Delta x}{2}$ et nous est donné par la condition

$$\int_0^{\Delta x} \rho W \,\mathrm{d}x = 0.$$

On trouve

$$l = \frac{\Delta x}{2}\left(1 - 0{,}1 \frac{\Delta T}{T_m}\right).$$

Dans le cas du méthane, avec les données déjà utilisées, les vitesses de convection aux points D et E sont de l'ordre de 0,55 cm/sec.

Tous ces calculs supposent que les mouvements de convection ont lieu en régime laminaire. Le nombre de Reynolds $\frac{W\rho\, dx}{\eta}$ est, dans le cas précédent, inférieur à 1. Nous sommes donc loin du régime turbulent bien que la valeur critique du nombre de Reynolds pour l'écoulement entre parois planes soit nettement inférieure à la valeur 2400 admise pour l'écoulement dans les tubes [6].

6. **Séparation d'isotopes**. — Soient W_{1x} et W_{1z} les composantes de la vitesse de convection du gaz 1 (léger, rare) sur les axes. Avec les mêmes notations que précédemment, nous avons

$$\left.\begin{aligned} c_1 W_{1x} &= -D \frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}x} + \frac{D_T}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}, \\ c_1(W_{1z} - W) &= -D \frac{\mathrm{d}c_1}{dz}. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Quand l'équilibre est atteint, le débit vertical de gaz 1 est nul, c'est-à-dire

$$\int_0^{\Delta x} c_1 \rho W_{1z}\,\mathrm{d}x = \int_0^{\Delta x} c_1 \rho W \,\mathrm{d}x - \int_0^{\Delta x} D\rho \frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}z}\,\mathrm{d}x = 0.$$

Mais $\frac{dc_1}{dz}$ ne dépend pratiquement pas de x, donc

$$\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}z} = \frac{\int_0^{\Delta x} c_1 \rho W \,\mathrm{d}x}{\int_0^{\Delta x} D\rho\,\mathrm{d}x} = \frac{(c_1^E - c_1^D)\int_0^{l} \rho W\,\mathrm{d}x}{\int_0^{\Delta x} D\rho\,\mathrm{d}x}. \qquad (15)$$

En prenant $D\rho = 1{,}4\,\eta$ et en posant

$$k = \frac{1}{2{,}8 \times 6 \times 64} \frac{g \rho_m^2}{\eta_m^2 T_m} \Delta T \Delta x^2 = \frac{W_E}{8{,}4} \frac{\rho_m}{\eta_m},$$

on obtient, en première approximation,

$$\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}z} = k \varepsilon c_1.$$

Le facteur de séparation de l'appareil est donc

$$\alpha_z = e^{k\varepsilon Z} \qquad (Z = \text{hauteur des parois}). \qquad (16)$$

Même si ε est très petit, on peut atteindre un facteur de séparation notable en prenant une hauteur suffisante. Dans le cas de $C^{13}H_4$ toujours avec les mêmes données, on trouve un facteur de séparation de 1,7 pour une hauteur de 3 m [7]. Cette méthode a déjà permis de concentrer quelques isotopes rares [8]. Le facteur d'enrichissement est presque égal au facteur de séparation en prenant le réservoir où se concentre l'isotope rare beaucoup plus petit que l'autre.

7. **Vitesse de séparation**. — La séparation transversale est rapide (nous avons trouvé, sur un

exemple numérique, une constante de temps de 0,5 sec). Calculons la constante de temps de la séparation axiale. Supposons que les extrémités du séparateur communiquent avec des réservoirs de même volume R maintenus à une température T'. Pendant le temps dt, la variation de concentration du gaz 1 dans le réservoir supérieur (indice b) est

$$\left.\begin{aligned} dc_1^b &= \frac{L\,dt}{R\rho'}\left(\int_0^{\Delta x} c_1\rho W_{1z}\,dx\right)_{z=Z} \\ &= \frac{L\,dt}{R\rho'}\left(\int_0^{\Delta x} c_1^b\rho W\,dx - \frac{dc_1}{dz}\int_0^{\Delta x} D\rho\,dx\right);\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

et dans le réservoir inférieur (indice a)

$$dc_1^a = -\frac{L\,dt}{R\rho'}\left(\int_0^{\Delta x} c_1^a\rho W\,dx - \frac{dc_1}{dz}\int_0^{\Delta x} D\rho\,dx\right),$$

(en désignant par L la dimension horizontale des parois ou la circonférence moyenne dans le cas des cylindres concentriques). En prenant $\frac{c_1^b - c_1^a}{Z} = \frac{dc_1}{dz}$, nous obtenons, comme constante de temps,

$$\tau_z = \frac{ZR\rho'}{2L\int_0^{\Delta x} D\rho\,dx} = \frac{ZR\rho'}{2{,}8\,L\,\eta_m\,\Delta x}. \quad (18)$$

Dans l'exemple numérique précédent, avec $L = 13{,}5$ cm et $T' = 300°$ K, on trouve $\tau_z = 160\,R$ (= 9 h pour $R = 200$ cm³).

8. Diffusion thermique des gaz de masses moléculaires égales. — La masse des molécules n'est pas le seul facteur dont dépende le phénomène de diffusion thermique. Chapman et Enskog ont poursuivi l'analyse des interactions moléculaires commencée par Maxwell. Mais les applications numériques de leurs résultats ne sont possibles que dans des cas particuliers. Pour des sphères élastiques de diamètres égaux, Enskog [9] donne

$$\frac{D_T}{D} = \frac{105}{118}\,\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}\,c_1 c_2,$$

et Chapman [10]

$$\frac{D_T}{D} = \frac{17}{3}\,\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}\,\frac{c_1 c_2}{9{,}15 - 8{,}25\,c_1 c_2}.$$

Pour des molécules se repoussant suivant une loi de force en r^{-s}, il faudrait, en première approximation, multiplier le résultat précédent par $\frac{s-5}{s-1}$ [s se déduit de la variation de la viscosité avec la température (§ 4) : $2\gamma = \frac{s+3}{s-1}$].

Pour des sphères élastiques de même masse et de diamètres σ différents, Chapman donne une expression assez compliquée positive pour $\sigma_2 > \sigma_1$.

Dans le Tableau I sont rassemblées les valeurs des facteurs de séparation α pour quelques paires de gaz de masses moléculaires égales, valeurs tirées des résultats expérimentaux de Wall et Holey [11]. Les légères différences de masse ne peuvent seules expliquer de telles séparations. L'indice 1 se rapporte au gaz qui se concentre vers la paroi chaude, donc vers le haut du séparateur (σ : diamètres moléculaires, n : indices de réfraction).

TABLEAU I.

1.	2.	α.	σ_1 10^{-8} cm.	σ_2 10^{-8} cm.	$n_1 - 1$ 10^{-4}.	$n_2 - 1$ 10^{-4}.
N_2	CO	1,01	3,78	3,80	2,98	3,34
CO_2	N_2O	1,08	4,62	4,70	4,50	5,16
CO	C_2H_4	1,31	3,80	5,56	3,34	6,57
N_2	C_2H_4	1,36	3,78	5,56	2,98	6,57

On peut dire qu'à masse égale les molécules qui vont vers la paroi froide sont :

— les molécules qui ont le plus grand diamètre ($\sigma_2 > \sigma_1$), donc celles dont la loi de répulsion est la plus molle ($s_2 < s_1$) pour que le rayon d'action soit plus grand;

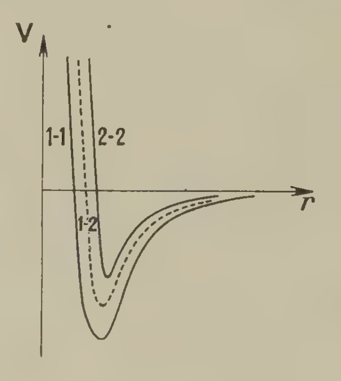


Fig. 4.

— ou bien les molécules qui ont le plus grand indice ($n_2 > n_1$), donc la plus grande polarisabilité ($p_2 > p_1$) tant qu'il ne s'agit pas de molécules trop polaires, donc aussi d'après la théorie des forces de dispersion de London, celles qui s'attirent le plus fortement (le potentiel d'attraction étant proportionnel à $-p_i p_j r^{-6}$) [12].

L'accord des deux énoncés rappelle la vieille formule de Mossotti-Clausius : pour un gaz, $n - 1$ est proportionnel à la fraction de volume occupée par l'ensemble des molécules, c'est-à-dire à σ^3.

Les courbes de potentiels d'interaction V entre molécules identiques (1 — 1, 2 — 2) et différentes (1 — 2) sont donc disposées comme l'indique la figure.

Manuscrit reçu le 16 août 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Voir* par exemple JEANS, *The dynamical theory of gases*, Cambridge, 1921.

[2] GILLESPIE, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 438. — BRAMLEY et BREWER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 553. — HELLUND, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 328.

[3] GILLESPIE, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 530.

[4] CLUSIUS et DICKEL, *Naturwiss.*, 1938, **26**, p. 546. — BREWER et BRAMLEY, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 590. — FURRY, JONES et ONSAGER, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 1083.

[5] DEBYE, *Ann. der Physik*, 1939, **36**, p. 284. — WALDMANN, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 230.

[6] ONSAGER et WATSON, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 474.

[7] Les dimensions prises en exemple sont celles d'une colonne construite au Laboratoire de Synthèse atomique dirigé par M. Joliot, suivant les plans de M. Pontecorvo. Un premier travail effectué avec cette colonne a été publié (FOURNIER, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **215**, p. 529).

[8] CLUSIUS et DICKEL, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 487. — GROTH, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 260. — NIER, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 30. — TAYLOR, *Nature*, 1939, **144**, p. 8. — WATSON, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 899. — GROTH et HARTECK, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 584.

[9] ENSKOG, *Phys. Zeits.*, 1911, **12**, p. 533. *Ann. der Physik*, 1912, **38**, p. 731.

[10] CHAPMAN, *Phil. Mag.*, 1917, **34**, p. 146; 1919, **38**, p. 182; 1929, **7**, p. 1.

[11] WALL et HOLEY, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, p. 348.

[12] *Voir* par exemple MARGENAU, *Rev. Mod. Phys.*, 1939, **11**, p. 1.

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DE L'ÉTAT LIQUIDE

Par I. PRIGOGINE.

Bruxelles. Centre de Recherches « La Chimie mathématique ».

Sommaire. — L'auteur étudie d'abord l'équation d'état et la tension de vapeur des liquides à l'aide de la théorie de Lennard-Jones et Devonshire. Il développe une méthode approchée permettant d'utiliser le modèle de Lennard-Jones et Devonshire dans le cas où l'on ne connait pas les constantes d'interaction entre les molécules, mais où l'on connait les constantes de Van der Waals. Il utilise cette méthode pour vérifier l'équation d'état de Lennard-Jones et Devonshire pour une vingtaine de composés. L'accord avec l'expérience est remarquablement bon.

L'auteur étudie ensuite la tension de vapeur et, en particulier, la température d'ébullition. Cette dernière a été calculée pour une quarantaine de composés. On observe un écart de l'ordre de 10 pour 100 entre les valeurs calculées et celles observées; cet écart reste à peu près le même qu'il s'agisse de liquides formés de molécules complexes ou de gaz rares liquéfiés.

L'auteur passe ensuite à la théorie quantique de l'état liquide. Grâce au modèle de Lennard-Jones et à une méthode de calcul analytique des niveaux énergétiques développée précédemment par Pry et Prigogine, il obtient les cinq premiers niveaux énergétiques de l'hydrogène liquide pour différentes valeurs de $\frac{v^*}{v}$.

La disposition de ces niveaux met clairement en évidence le passage du mouvement d'oscillation des molécules à celui de la translation lorsque le liquide se dilate.

Enfin, l'auteur calcule, en excellent accord avec l'expérience, la chaleur spécifique c_v de l'hydrogène liquide.

I. Rappelons que le modèle de l'état liquide de Lennard-Jones et Devonshire [1,2] conduit à l'équation d'état

$$p = \frac{kT}{v}\left[1 - \frac{\Lambda^*}{kT}\left\{2,4\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 - 2,0\left(\frac{v^*}{v}\right)^4\right\} + 4\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{\left(\frac{v^*}{v}\right)^4\frac{g_l}{g} - \left(\frac{v^*}{v}\right)^2\frac{g_m}{g}\right\}\right]. \quad (1)$$

Dans cette formule Λ^* et v^* sont deux paramètres qui se calculent à partir des constantes d'interaction entre deux particules du liquide. Si l'on représente cette interaction par

$$\varepsilon(r) = -\frac{\mu}{r^6} + \frac{\nu}{r^{12}}, \quad (2)$$

on a

$$\left.\begin{aligned} \Lambda^* &= z\frac{\mu^2}{4\nu}, \\ v^* &= \frac{1}{\gamma}\left(\frac{2\nu}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

où z est le nombre de voisines (généralement à peu près 12 pour un liquide simple) et γ une constante géométrique qui vaut $\sqrt{2}$ pour un réseau à faces centrées. En admettant que les coefficients μ et ν sont les mêmes que la substance, soit à l'état liquide ou à l'état gazeux, on peut calculer Λ^* et v^* par l'étude du second coefficient du viriel par exemple [3]. Notons que l'on peut écrire

$$\Lambda^* = z\,|\,\varepsilon^*\,| \quad (4)$$

où $|\varepsilon^*|$ est la valeur absolue du minimum de l'énergie d'interaction $\varepsilon(r)$. Λ^* a donc un sens physique très simple. Il en est de même de v^* qui est proportionnel au covolume des particules.

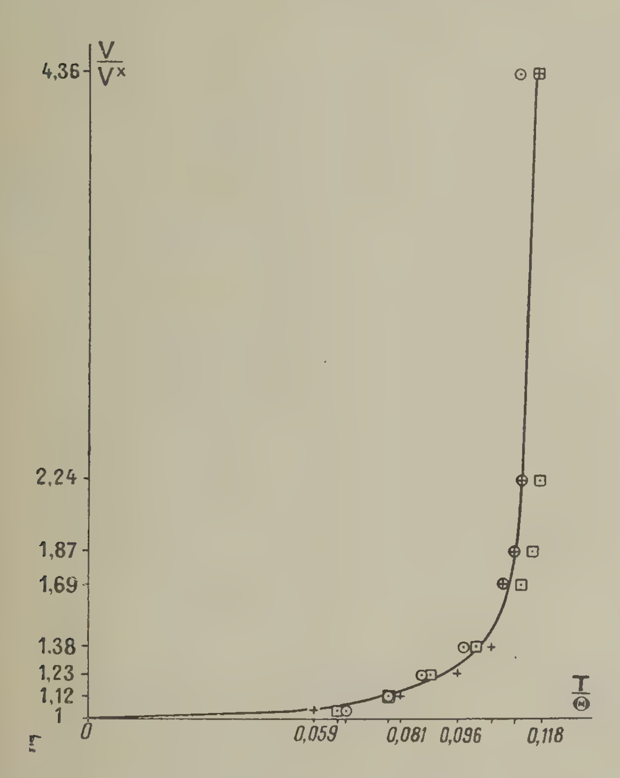


Fig. 1. — Vérification de l'équation d'état de Lennard-Jones et Devonshire. +, argon; ⊙, néon; ⊡, azote; —, équation d'état de Lennard-Jones.

Quant à la définition des fonctions auxiliaires g, g_l et g_m, nous renvoyons aux mémoires originaux ou à notre précédente publication sur ce sujet [1, 2, 4]. A pression suffisamment basse l'on a pour un liquide

$$pv^l \ll kT \tag{5}$$

et (1) se réduit à

$$\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{2,4\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 - 2,0\left(\frac{v^*}{v}\right)^4\right\} - 4\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{\left(\frac{v^*}{v}\right)^4\frac{g_l}{g} - \left(\frac{v^*}{v}\right)^2\frac{g_m}{g}\right\} = 1. \tag{6}$$

Cette relation permet de calculer v^* en fonction de $\frac{\Lambda^*}{kT}$.

Nous avons donné précédemment le résultat de ces calculs à propos d'une étude de la chaleur spécifique c_v des liquides monoatomiques [4].

Dans le cas de l'argon, du néon et de l'azote, on connaît, avec une très bonne approximation, les constantes d'interaction et, dès lors, Λ^* et v^*.

Nous avons porté, dans la figure 1, $\frac{v}{v^*}$ en fonction de $\frac{T}{\Theta}$ où nous avons posé

$$\Theta = \frac{\Lambda^*}{k}. \tag{7}$$

L'accord avec l'expérience est excellent [1].

Il est intéressant de noter que l'équation d'état de Lennard-Jones et Devonshire conduit à des résultats voisins de ceux donnés par la fonction empirique de Bauer, Magat et Surdin [5].

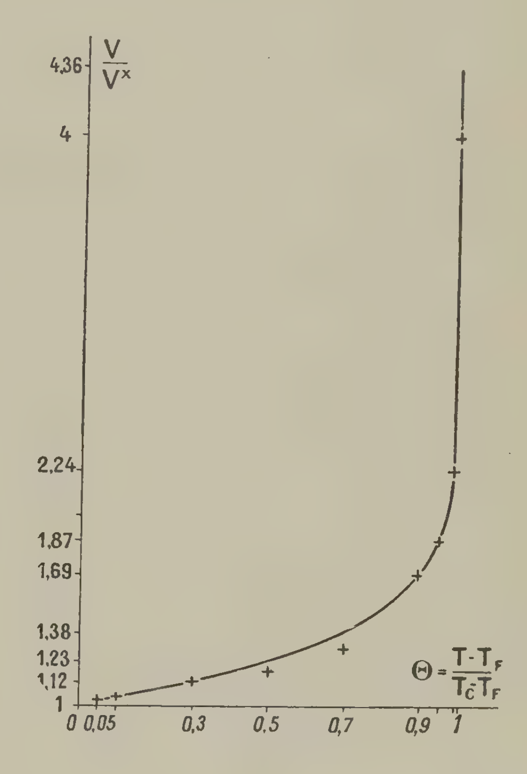


Fig. 2.

—, fonction de Bauer, Magat et Surdin pour l'argon; +, points calculés à partir du modèle de Lennard-Jones et Devonshire.

Sur la figure 2, nous avons comparé, à titre d'exemple, les prédictions des deux équations dans le cas de l'argon.

2. Malheureusement, les constantes d'interactions entre les molécules ne sont connues que dans un petit nombre de cas. Pour comparer à l'expérience la théorie de Lennard-Jones et Devonshire, nous devons donc choisir un moyen plus commode, mais aussi plus approximatif, pour évaluer Λ^* et v^*.

(1) Les valeurs numériques sont extraites des Tables de Landolt.

Observons que l'on doit avoir

$$\left\{\begin{array}{ll} \Lambda^* = \beta' \dfrac{a}{b}, & (8) \\ v^* = \beta'' b, & (9) \end{array}\right.$$

où β', β'' désignent des constantes numériques qui ne dépendent que du choix des unités, a et b les constantes de Van der Waals. La relation (9) est évidente en vertu de la signification physique du paramètre v^* citée plus haut, quant à (8) cette relation résulte de la signification statistique du coefficient de Van der Waals.

On a, en effet [6],

$$a \simeq \frac{2\pi D^3(-\varepsilon^*)}{m-3}, \qquad (10)$$

où D est le diamètre des particules, ε^* l'énergie d'interaction minimum utilisée déjà plus haut et où m dépend de la forme de la loi d'interaction et peut être généralement pris égal à 6.

On aura donc la proportionnalité

$$\frac{a}{b} \sim \varepsilon^*, \qquad (11)$$

et comme Λ^* est aussi proportionnel à ε^*, le coefficient de proportionnalité z étant — 12 pour les liquides simples, on voit que la relation (8) est bien satisfaite.

Nous avons commencé par vérifier (8) et (9) dans le cas du néon, de l'argon et de l'azote, pour lesquels on connaît à la fois Λ^*, v^*, a et b. Le Tableau I montre l'ordre de grandeur de l'erreur commise en adoptant les relations (8) et (9).

Nous avons d'abord calculé β' et β'' grâce aux données sur l'argon, le néon et l'azote. Nous avons pris les valeurs (²)

$$\left.\begin{array}{l} \beta' = 9{,}5.10^{-15}, \\ \beta'' = 29\,000. \end{array}\right\} \qquad (12)$$

Tableau I (³).

Vérification des relations (8) et (9).

Substance	b	v^*	$\dfrac{v^*}{b}$	a	Λ^*	$\dfrac{a}{b\Lambda^*}$
Ne	0,000754	20,6	27 400	0,00413	$58{,}6.10^{-15}$	$10{,}7.10^{-15}$
N_2	0,00172	51,3	29 800	0,0266	159.10^{-15}	$9{,}7.10^{-15}$
A	0,00143	38,3	27 200	0,0269	198.10^{-15}	$10{,}5.10^{-15}$

Grâce à (8), (9) et (12) nous avons calculé Λ^* et v^* pour un certain nombre de corps. Quelques valeurs ainsi obtenues sont réunies dans le Tableau II.

Tableau II.

Calcul des constantes Λ^* et v^* à partir des constantes a, b, de Van der Waals.

Substance	$\Lambda^*.10^{15}$ (ergs/molécule)	v^* (Å³/molécule)
O_2	181	40
O_3	319	38
H_2O	750	42
CCl_4	654	163
H_2S	437	56
CS_2	637	99
CO	157	50
NO	203	36
N_2O	362	55
CH_3F	378	68
$SnCl_4$	703	211
$CHCl_3$	637	108
CH_2Cl_2	615	104
CH_3Cl	434	84

Nous avons été ainsi amenés à vérifier l'équation d'état (6) pour une vingtaine de composés. Les résultats se trouvent reproduits dans la figure 3.

L'accord entre la théorie et l'expérience est étonnamment bon, surtout si l'on se rappelle que nous avons introduit, grâce à notre méthode de comparaison, deux nouvelles erreurs qui s'ajoutent aux approximations déjà utilisées précédemment par la théorie : d'une part, l'erreur due à la valeur approchée des constantes β et, d'autre part, l'erreur due à ce que les constantes a et b de Van der Waals se mesurent d'habitude non à partir des lois d'interaction des particules, mais à partir des données critiques, ce qui peut conduire à des erreurs considérables [7].

Remarquons aussi que ces résultats indiquent que l'équation d'état de Lennard-Jones et Devonshire reste très exactement vérifiée, même dans les cas où le champ interne est certainement anisotrope comme pour l'eau ou l'ammoniac et la validité de (8) plutôt douteuse (nombre de voisins z différent de 12, forces dipolaires intenses et pas seulement de dispersion).

Le modèle de l'état liquide de Lennard-Jones et Devonshire permet de calculer sans difficulté la tension de vapeur si l'on assimile la vapeur à un gaz

(²) Ces valeurs sont légèrement différentes de celles qui se déduisent du Tableau I. Ceci provient de ce que nous avons commencé par calculer t avec des valeurs plus anciennes de a et b. La différence n'influe pas sérieusement sur les résultats qui suivent.

(³) Les valeurs expérimentales de a et b sont calculées d'après les données critiques du « Chemiker-Kalender » Berlin, Springer 1936, p. 168, 3ᵉ partie; a et b se rapportent non à 1 mole, mais à 1 l $\left(K = \frac{1}{273}\right)$; les pressions sont calculées en atmosphères. Enfin Λ^* est exprimé en ergs-molécule⁻¹ et v^* en Å³ molécule⁻¹.

parfait [8]. Nous avons repris ces calculs de manière détaillée et vérifié le résultat donné par Lennard-Jones et Devonshire, à savoir que l'on a [9]

$$\log \frac{pv^*}{\Lambda^*} = 1,92 - 0,678 \frac{\Lambda^*}{kT}. \qquad (13)$$

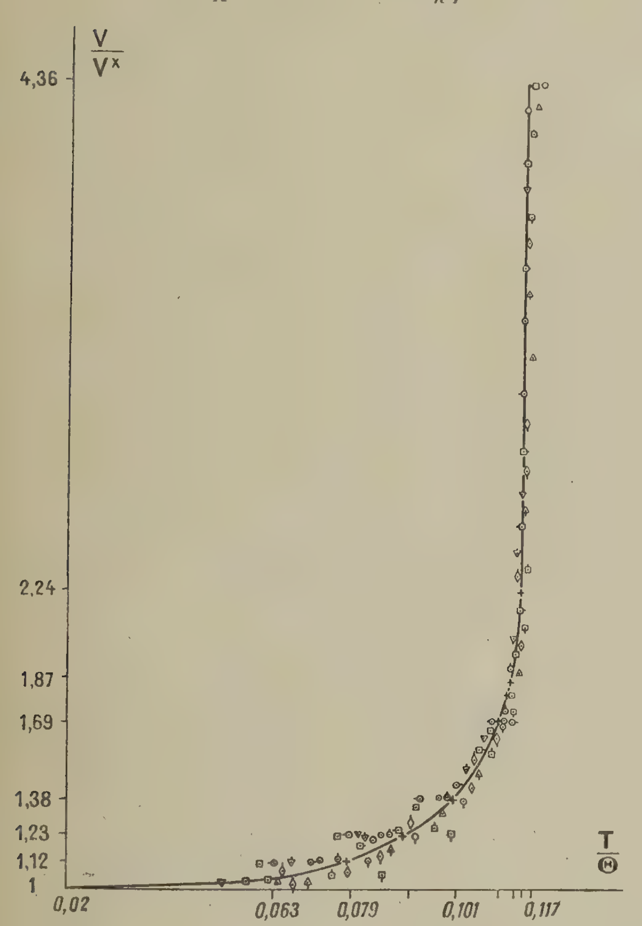


Fig. 3. — Vérification de l'équation d'état de Lennard-Jones et Devonshire.

+ Ar; ○ CCl_4; CO; O_2; H_2O; N_2O; □ CS_2; C_6H_6; NH_3; $C_6H_5.NH_2$; CO_2; △ CH_4; ▽ C_2H_4; C_2H_2; Cl_2; ◇ CH_3Cl; H_2S; CH_3F

Cette équation n'est toutefois pas applicable au voisinage de la température critique où l'assimilation de la vapeur à un gaz parfait n'est plus justifiée.

En exprimant p en atmosphères et en calculant v^* et Λ^* à l'aide des constantes de Van der Waals, on obtient aisément, grâce à (13), la température d'ébullition à la pression ordinaire. Les résultats ainsi obtenus se trouvent réunis dans le Tableau III.

Tableau III.

	Températures		Erreurs relatives (%)
	Calculées (°K)	Observées (°K)	
Ar	34,07	87,2	8
Ne	29,58	27,1	9
N_2	79,02	77,33	2
NO	97,88	109,3	11
N_2O	173,78	182,3	5
NH_3	223,96	239,6	7
O_2	88,24	90	2
O_3	150,35	161	7
H_2O	380,71	373	2
H_2S	208,402	190	10
Cl_2	233,76	239,1	2
$SnCl_4$	347,27	386,9	10
CO	77,72	81,5	5
CO_2	171,21	194,5	12
CS_2	306,08	319	4
CH_4	102,07	111,6	9
CH_3F	182,41	195	6
CH_3Cl	238,37	249	4
CH_2Cl_2	296,58	315	6
$CHCl_3$	307,13	334	8
CCl_4	320,69	349,6	8
CH_3NH_2	236,52	267	11
CH_3OH	286,008	338	15
C_2H_6	176,47	180	2
C_2H_5OH	293,21	351	17
$C_2H_5NH_2$	263,14	290	10
C_2H_5Cl	266,28	286	7
$C_2H_4O_2$	339,20	391	13
$C_4H_{10}O$	270,8	308	12
$C_4H_8O_2$	303,4	350	13
C_5H_{12}	277,7	309	10
C_6H_{14}	301,16	342	12
C_7H_{16}	321,63	371	13
C_2H_4	162,23	171	5
C_2H_6O	290,58	329	12
C_6H_6	320,46	353	9
$C_6H_5NH_2$	398,61	457	13
$C_6H_5CH_3$	343,9	384	11

3. Passons à la forme quantique de la théorie. Pour cela, nous devons tout d'abord déterminer les niveaux énergétiques des liquides simples.

Comme l'ont montré Lennard-Jones et Devonshire, le champ moléculaire agissant sur une molécule d'un liquide simple et du à ses voisines est donné à une constante près, par

$$E_{\text{pot}}(r) = \Lambda^* \left\{ \left(\frac{v^*}{v}\right)^4 l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right\}, \qquad (14)$$

où r est la distance du point considéré au centre de

la « cage » à l'intérieur de laquelle oscille la molécule considérée, a le rayon de cette cage supposée sphérique, enfin $l(y)$ et $m(y)$ deux fonctions définies par

$$l(y) \equiv (1+12y+25,2y^2+12y^3+y^4)(1-y)^{-10}-1, \quad (15)$$

$$m(y) \equiv (1+y)(1-y)^{-4}-1. \quad (16)$$

Dans les calculs numériques qui suivent, nous avons donné à $l(y)$ et $m(y)$ des valeurs approchées plus simples.

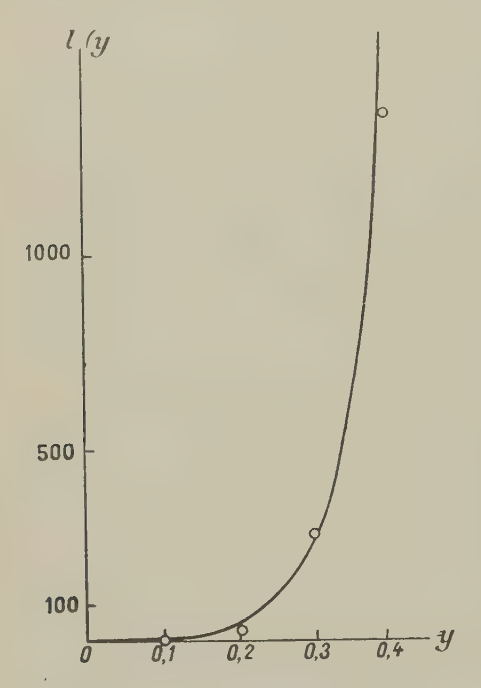


Fig. 4. — Vérification de (17).
—, formule (15); —, formule (17).

Nous avons écrit

$$l(y) \simeq 22y + 357y^2 + 315\,090y^6, \quad (17)$$

$$m(y) \simeq 5\,y - 40\,y^2 + 270y^3. \quad (18)$$

Les figures 4 et 5 montrent que l'allure des fonctions $l(y)$ et $m(y)$ est assez exactement respectée par les formes approchées (17) et (18).

Pour obtenir les niveaux énergétiques, considérons un modèle à un seul degré de liberté et appliquons la méthode approchée de Wentzel-Kramero-Brillouin. On sait que les niveaux énergétiques sont alors donnés par [10]

$$2\sqrt{2m}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{E-E_{\text{pot}}(x)}\,\mathrm{d}x = \left(n+\frac{1}{2}\right)h, \quad (19)$$

où x_1 et x_2 délimitent le domaine à l'intérieur duquel le mouvement classique correspondant à des valeurs positives de l'énergie cinétique est possible. L'énergie cinétique est donc nulle pour $x = x_1$ et $x = x_2$. A des valeurs entières nulles ou positives de n, correspondent les niveaux énergétiques E_n cherchés.

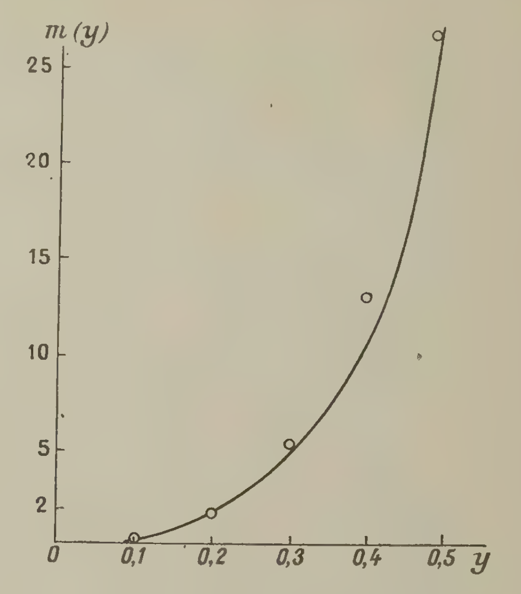


Fig. 5. — Vérification de (18).
—, formule (16); —, formule (18).

Conformément au modèle de Lennard-Jones, nous remplaçons E_{pot} dans (19) par son expression (14). En vertu des expressions approchées (17) et (18), l'énergie potentielle est donc ici de la forme

$$E_{\text{pot}} = \sum_i b'_i x^{2i}. \quad (20)$$

Or, le problème de la détermination analytique des niveaux énergétiques d'un oscillateur dans un champ de la forme (20) a été traité de manière détaillée par Pry et Prigogine [11], qui ont donné une méthode générale de calcul de ces niveaux lorsque les coefficients b'_i sont connus.

Nous avons appliqué cette méthode élémentaire, mais longue, dans le cas de l'hydrogène liquide pour lequel

$$\Lambda^* = 510.10^{-16}\ \text{ergs/molécule},$$

$$m = 21,66.10^{-24}\ g/\text{molécule},$$

$$v^* = 24,2.10^{-24}\ \text{cm}^3/\text{molécule},$$

$$a^2 = 23,3.10^{-16}\left(\frac{v}{v^*}\right)^{\frac{3}{2}}\ \text{cm}^2,$$

où m est la masse moléculaire de l'hydrogène.

Les valeurs ainsi obtenues des cinq premiers niveaux sont données pour différentes valeurs ne v^* dans le Tableau IV.

Les données du Tableau IV nous permettent de tirer plusieurs conséquences intéressantes.

Lorsque $\frac{v}{v^*} = 1$, l'écartement entre les niveaux

énergétiques est pratiquement constant et vaut environ 130.10^{-16} ergs-molécule^{-1}. Cet écartement est beaucoup plus grand que l'énergie d'agitation thermique aux températures auxquelles existe l'hydrogène liquide. Il en résulte qu'une théorie classique non quantifiée du mouvement du centre de gravité de l'hydrogène dans la cuvette de potentiel est inadéquate.

TABLEAU IV.

Énergies en ergs/molécule^{-1}.10^{16}
(*modèle à une seule dimension*).

$\frac{v}{v^*}$	NIVEAUX				
	1	2	3	4	5
1	64	190	315	440	572
1,1	50	141	256	375	505
1,2	15	50	92	134	175
1,3	11	37	68	108	160
1,4	5	17	33	55	89

Le fait que les niveaux énergétiques sont à peu près équidistants, indique, d'autre part, que le mouvement est analogue, pour $\frac{v}{v^*}=1$, à celui d'un oscillateur harmonique dont les niveaux énergétiques sont donnés par

$$E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right). \qquad (21)$$

Lorsque $\frac{v}{v^*}$ croît, l'espacement entre les niveaux diminue rapidement et, de plus, la disposition relative des niveaux est modifiée.

L'espacement entre deux niveaux au lieu de rester constant augmente rapidement. Ceci est bien d'accord avec l'idée développée précédemment que le mouvement doit se rapprocher d'une translation lorsque le liquide se dilate.

En effet, les niveaux quantiques relatifs à une translation sont proportionnels aux carrés d'un nombre entier, de sorte que l'espacement entre deux niveaux consécutifs augmente rapidement avec le numéro d'ordre du niveau.

Remarquons que Eucken et Bartholomé [12] ont essayé de calculer les niveaux énergétiques des liquides en appliquant (empiriquement) le potentiel de Teller et Pöschl à ce problème. Nos résultats montrent que leurs calculs conduisent à une disposition *qualitativement* exacte des niveaux.

4. Passons au calcul de la chaleur spécifique c_v. Celle-ci se calcule à partir des niveaux énergétiques par la formule classique

$$\frac{c_v}{k} = \frac{\sum_i \left(\frac{E_i}{kT}\right)^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} - \left[\frac{\sum_i \frac{E_i}{kT} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}\right]^2. \qquad (22)$$

Dans le cas de l'hydrogène liquide, les séries

$$\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad \sum_i E_i^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

convergent suffisamment rapidement pour que nous puissions nous limiter dans les calculs qui suivent à la somme des cinq premiers termes de chacune d'elles. Ces sommes peuvent être calculées numériquement grâce aux données du Tableau IV.

Les sommes ainsi calculées sont non seulement des fonctions de la température, mais encore des fonctions de $\frac{v}{v^*}$ par l'intermédiaire des niveaux énergétiques. On a donc

$$c_v = \varphi\left(T, \frac{v}{v^*}\right). \qquad (23)$$

Pour aller plus loin et calculer c_v en fonction de la température seulement, nous devons connaître, en outre, l'équation d'état.

Pour éviter le calcul numérique extrêmement long de l'équation d'état à partir de la somme d'état quantique $\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$, nous avons utilisé directement l'équation d'état classique de Lennard-Jones et Devonshire (6).

Ceci est certainement une approximation raisonnable, car les calculs de Lennard-Jones et Devonshire ont montré que cette équation d'état appliquée à l'hydrogène conduisait à des résultats moins bons que pour des gaz rares liquides comme l'argon ou le néon, mais qui restent encore assez satisfaisants.

En remplaçant donc, dans (23), $\frac{v}{v^*}$ par sa valeur en fonction de $\frac{\Lambda^*}{kT}$, nous obtenons une fonction de la température seulement.

Nous avons calculé les valeurs numériques de cette fonction (*cf.* Tableau V).

Les valeurs portées dans le Tableau V sont ces valeurs calculées multipliées par trois (pour tenir compte des trois degrés de liberté du mouvement du centre de gravité) et rapportées à une mole.

La chaleur spécifique augmente d'abord régulièrement avec la température. A partir de 30° K, elle reste pratiquement stationnaire jusqu'au delà de la température critique.

Ce comportement n'a rien d'étonnant si l'on se rappelle que la chaleur spécifique est ici soumise à deux influences agissant en sens contraires. D'une

part, une élévation de la température fait croître la chaleur spécifique parce que l'écartement entre deux niveaux énergétiques consécutifs devient plus petit par rapport à l'énergie d'agitation thermique, mais, d'autre part, la chaleur spécifique devrait diminuer parce que le mouvement du centre de gravité, qui est d'abord une oscillation harmonique, se transforme graduellement en une translation. C'est d'une compensation mutuelle de ces deux tendances que résultent les valeurs calculées.

L'accord avec les valeurs expérimentales [13] est très satisfaisant, car l'écart ne dépasse pas $\sim$ 10 pour 100.

Ainsi, la valeur expérimentale à 15° K est de $\frac{c_v}{3R} = 0{,}40$ où $c_v = 2{,}4$ cal : mole contre la valeur $\frac{c_v}{3R} = 0{,}45$ calculée. A 35° K, on a $\frac{c_v}{3R} = 0{,}58$ contre la valeur $\frac{c_v}{3R} = 0{,}53$ calculée. Cet écart ne dépasse pas celui auquel nous devons nous attendre étant donné les erreurs commises au cours des calculs numériques et l'incertitude des données expérimentales.

TABLEAU V.

Chaleur spécifique de l'hydrogène liquide c_v.

T	$\frac{c_v}{3R}$	T	$\frac{c_v}{3R}$
10,4	0,31	34	0,52
14,6	0,45	37	0,54
26	0,50	39	0,53

Nous remercions Mlle S. Raulier qui a exécuté une grande partie des calculs numériques.

Manuscrit reçu le 16 août 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] LENNARD-JONES et DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1937, **163**, p. 53, et 1938, **165**, p. 1.
[2] FOWLER et GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1939, Chap. VIII.
[3] FOWLER et GUGGENHEIM, *loc. cit.*, Chap. VII et VIII.
[4] PRIGOGINE et RAULIER, *Physica*, IX, 1942, p. 396.
[5] BAUER, MAGAT et SURDIN, *Journ. Phys. et le Radium*, 1936, **7**, p. 441.
[6] V. FOWLER et GUGGENHEIM, *loc. cit.*, formule 709-7.
[7] LONDON, *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, p. 25.
[8] FOWLER et GUGGENHEIM, *loc. cit.*, p. 346-348.
[9] FOWLER et GUGGENHEIM, *loc. cit.*, formule 809-4.
[10] *Cf.* A. EUCKEN, *Lehrbuch der Chemischen Physik*, Leipzig, 1938, p. 237-238.
[11] PRY et PRIGOGINE, *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. des Sciences*, séance du 1er août 1942; *cf.* aussi Suz. RAULIER, *id.*, à paraître séance du 7 août 1943.
[12] EUCKEN et BARTHOLOMÉ, *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, p. 45.
[13] *Id.* où l'on trouvera l'indication bibliographique des travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique c_v de l'hydrogène liquide.

REMARQUE SUR LA PROPAGATION DES ONDES THERMIQUES SINUSOÏDALES DANS UN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Par Maurice PARODI,

Sommaire. — L'auteur donne, sous forme de séries, la solution du système d'équations qui régit la propagation de la chaleur dans un milieu hétérogène. Les formules obtenues sont tout à fait semblables à celles que l'on rencontre dans l'étude de la propagation sur une ligne électrique.

Nous nous limiterons, dans cette étude, à l'examen d'un problème à une dimension.

Le milieu conducteur est supposé limité par deux plans parallèles indéfinis formant une lame d'épaisseur uniforme et d'étendue latérale très grande par rapport à l'épaisseur. Nous prendrons un axe Ox normal aux faces et nous compterons positivement les flux de chaleur dans la direction de cet axe.

La conductibilité thermique k et la capacité calorifique γ du milieu sont supposées être fonction de la seule coordonnée x. En désignant par $P(x, t)$ et $\theta(x, t)$ le flux de chaleur et la température en un point d'abscisse x, au temps t, les équations de propagation s'écrivent

$$\left.\begin{aligned} P &= -K\frac{\partial\theta}{\partial x}, \\ -\frac{\partial P}{\partial x} &= \gamma\frac{\partial\theta}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Supposons que les fonctions $P(x, t)$ et $\theta(x, t)$ soient des fonctions sinusoïdales du temps, de pulsation ω; cherchons à déterminer les solutions de ce système.

Nous pouvons raisonner comme en électricité et représenter $P(x, t)$ et $\theta(x, t)$ par leurs expressions imaginaires $\overline{P}(x)$ et $\overline{\theta}(x)$. Ces fonctions complexes satisfont au système

$$\begin{aligned} \overline{P} &= -K\frac{\partial\overline{\theta}}{\partial x} \\ -\frac{\partial\overline{P}}{\partial x} &= \gamma\omega j\overline{\theta} \end{aligned} \qquad (j = \sqrt{-1}). \tag{2}$$

Cherchons des solutions de la forme

$$\left.\begin{aligned} \overline{P}(x) &= \overline{P_1}(x) + \overline{P_2}(x) + \overline{P_3}(x) + \ldots \\ \overline{\theta}(x) &= \overline{\theta_1}(x) + \overline{\theta_2}(x) + \overline{\theta_3}(x) + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

En remplaçant dans (2), il vient

$$\overline{P_1} + \overline{P_2} + \overline{P_3} + \ldots + K\frac{\partial\overline{\theta_1}}{\partial x} + K\frac{\partial\overline{\theta_2}}{\partial x} + K\frac{\partial\overline{\theta_3}}{\partial x} + \ldots = 0,$$

$$\frac{\partial\overline{P_1}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{P_2}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{P_3}}{\partial x} + \ldots + \gamma\omega j\overline{\theta_1} + \gamma\omega j\overline{\theta_2} + \gamma\omega j\overline{\theta_3} + \ldots = 0,$$

ou

$$K\frac{\partial\overline{\theta_1}}{\partial x} + \left(K\frac{\partial\overline{\theta_2}}{\partial x} + \overline{P_1}\right) + \left(K\frac{\partial\overline{\theta_3}}{\partial x} + \overline{P_2}\right) + \ldots = 0,$$

$$\frac{\partial\overline{P_1}}{\partial x} + \left(\frac{\partial\overline{P_2}}{\partial x} + \gamma\omega j\overline{\theta_1}\right) + \left(\frac{\partial\overline{P_3}}{\partial x} + \gamma\omega j\overline{\theta_2}\right) + \ldots = 0.$$

Écrivons que les deux premiers termes des relations précédentes, ainsi que toutes les parenthèses sont nulles; on obtient

$$\frac{\partial\overline{\theta_1}}{\partial x} = 0, \qquad \frac{\partial\overline{P_1}}{\partial x} = 0,$$

$$K\frac{\partial\overline{\theta_2}}{\partial x} + \overline{P_1} = 0, \qquad \frac{\partial\overline{P_2}}{\partial x} + \gamma\omega j\overline{\theta_1} = 0,$$

$$K\frac{\partial\overline{\theta_3}}{\partial x} + \overline{P_2} = 0, \qquad \frac{\partial\overline{P_3}}{\partial x} + \gamma\omega j\overline{\theta_2} = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$\overline{\theta_1}$ et $\overline{P_1}$ se présentent comme des constantes, de valeurs d'ailleurs arbitraires $\overline{\theta}_0$ et $\overline{P}_0$.

Les équations successives nous donnent

$$\overline{\theta_2} = -\int_0^x \frac{\overline{P_1}}{K}\,dx = -\overline{P_0}\int_0^x \frac{1}{K}\,dx,$$

$$\overline{P_2} = -\int_0^x \gamma\omega j\overline{\theta_1}\,dx = -\overline{\theta_0}\int_0^x \gamma\omega j\,dx,$$

$$\overline{\theta_3} = -\int_0^x \frac{\overline{P_2}}{K}\,dx = \overline{\theta_0}\int_0^x \frac{1}{K}\,dx\int_0^x \gamma\omega j\,dx,$$

$$\overline{P_3} = -\int_0^x \gamma\omega j\overline{\theta_2}\,dx = \overline{P_0}\int_0^x \gamma\omega j\,dx\int_0^x \frac{1}{K}\,dx,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

et, plus généralement,

$$\overline{\theta_{2n}} = -\overline{P_0}\underbrace{\int_0^x \frac{1}{K}\,dx\int_0^x \gamma\omega j\,dx\ldots\int_0^x \frac{1}{K}\,dx}_{(2n-1)\text{ intégrales}}$$

$$= -(\omega j)^{n-1}\overline{P_0}\underbrace{\int_0^x \frac{1}{K}\,dx\int_0^x \gamma\,dx\ldots\int_0^x \frac{1}{K}\,dx}_{(2n-1)\text{ intégrales}},$$

$$\overline{P_{2n}} = -\overline{\theta_0}\underbrace{\int_0^x \gamma\omega j\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \dots \int_0^x \gamma\omega j\,\mathrm{d}x}_{(2n-1)\text{ intégrales}}$$

$$= -(\omega j)^n\,\overline{\theta_0}\underbrace{\int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \dots \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x}_{(2n-1)\text{ intégrales}},$$

$$\overline{\theta_{2n+1}} = \overline{\theta_0}\underbrace{\int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \int_0^x \gamma\omega j\,\mathrm{d}x \dots \int_0^x \gamma\omega j\,\mathrm{d}x}_{2n\text{ intégrales}}$$

$$= (\omega j)^n\,\overline{\theta_0}\underbrace{\int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \dots \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x}_{2n\text{ intégrales}},$$

$$\overline{P_{2n+1}} = \overline{P_0}\underbrace{\int_0^x \gamma\omega j\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \dots \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x}_{2n\text{ intégrales}}$$

$$= (\omega j)^n\,\overline{P_0}\underbrace{\int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \dots \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x}_{2n\text{ intégrales}}.$$

Ainsi

$$\overline{\theta} = \overline{\theta_0}A + P_0 B,$$
$$\overline{P} = \overline{\theta_0}C + P_0 D,$$

avec

$$A = 1 + \omega j \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x + \dots,$$

$$-B = \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x + \omega j \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x + \dots,$$

$$-C = \omega j \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x + \omega^2 j^2 \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x + \dots,$$

$$D = 1 + \omega j \int_0^x \gamma\,\mathrm{d}x \int_0^x \frac{1}{K}\mathrm{d}x + \dots.$$

On peut remarquer que

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{K}C, \qquad \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{K}D,$$
$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} = -\omega j\gamma A, \qquad \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}x} = -\omega j\gamma B.$$

On en déduit

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(AD - BC) = A\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}x} + D\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x} - B\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} - C\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}x} = 0.$$

Ainsi, *AD-BC* reste constant durant toute la propagation; comme pour $x = 0$, $A = D = 1$, $B = C = 0$; la valeur constante de *AD-BC* est l'*unité*. Posons

$$AD = \mathrm{ch}^2\Gamma, \qquad BC = \mathrm{sh}^2\Gamma,$$

$$A = S\,\mathrm{ch}\,\Gamma, \qquad B = Z\,\mathrm{sh}\,\Gamma, \qquad C = \frac{1}{Z}\mathrm{sh}\,\Gamma, \qquad D = \frac{1}{S}\mathrm{ch}\,\Gamma,$$

avec

$$S = \sqrt{\frac{A}{D}}, \qquad Z = \sqrt{\frac{B}{C}},$$

il vient

$$\left.\begin{aligned}\overline{\theta} &= \overline{\theta_0}\,S\,\mathrm{ch}\,\Gamma + \overline{P_0}\,Z\,\mathrm{sh}\,\Gamma,\\ \overline{P} &= \overline{\theta_0}\frac{1}{Z}\mathrm{sh}\,\Gamma + \overline{P_0}\frac{1}{S}\mathrm{ch}\,\Gamma,\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

formules qui rappellent celles relatives à la propagation des ondes électriques sur une ligne en régime permanent.

Remarquons que $\overline{\theta}_0$ et $\overline{P}_0$ représentent la température et le flux de chaleur dans la face d'entrée de la lame.

Si l'on se donne le flux à l'entrée $\overline{P}_0$ et la température Θ de la face de sortie, la première des équations (6) où l'on remplace $\overline{\theta}$ par $\overline{\Theta}$ et où l'on fait $x = l$, permet de déterminer θ_0; cela étant, la distribution de la chaleur dans le milieu est parfaitement connue.

Manuscrit reçu le 10 août 1943.